



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

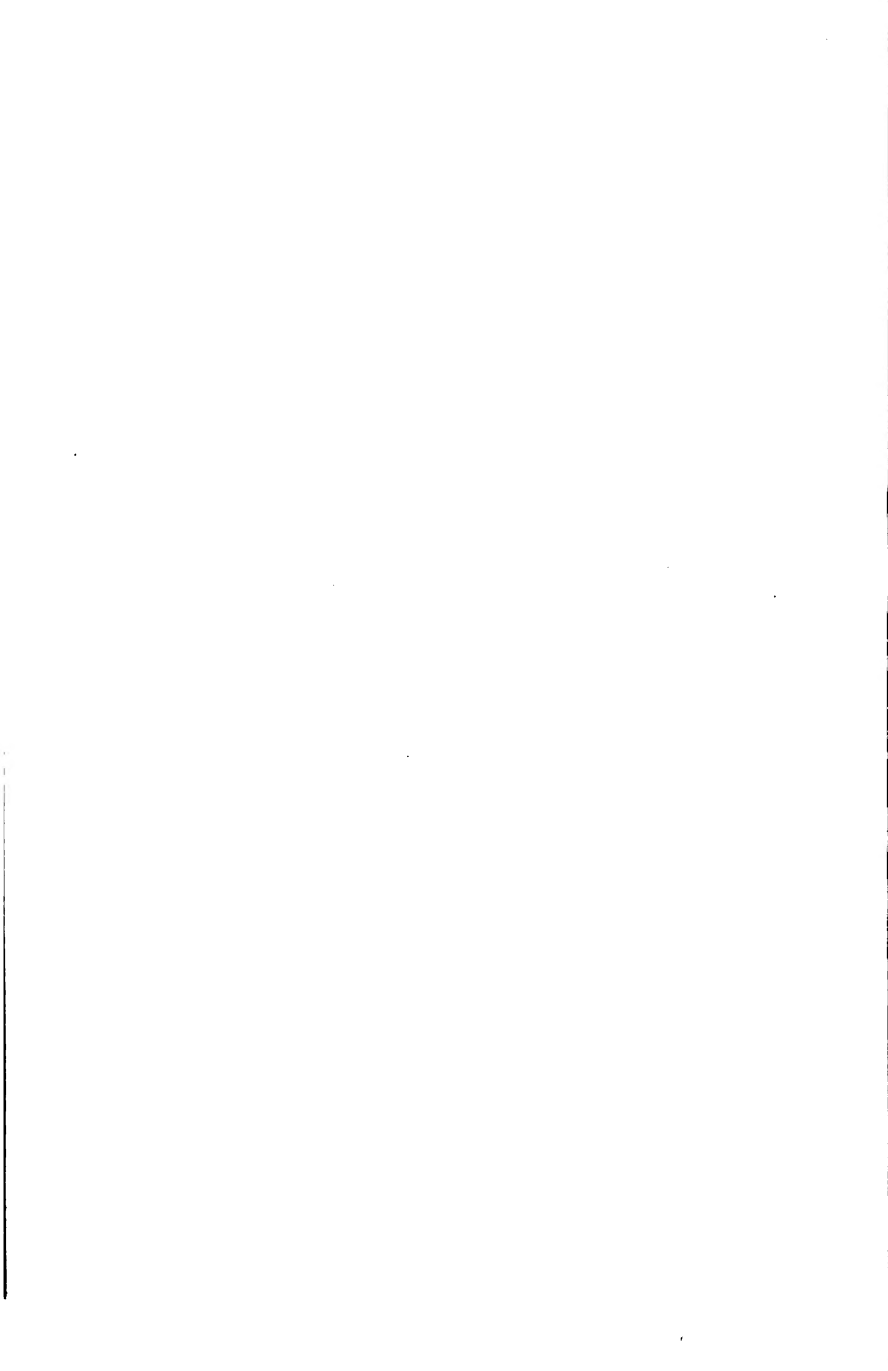
Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.



EX LIBRIS



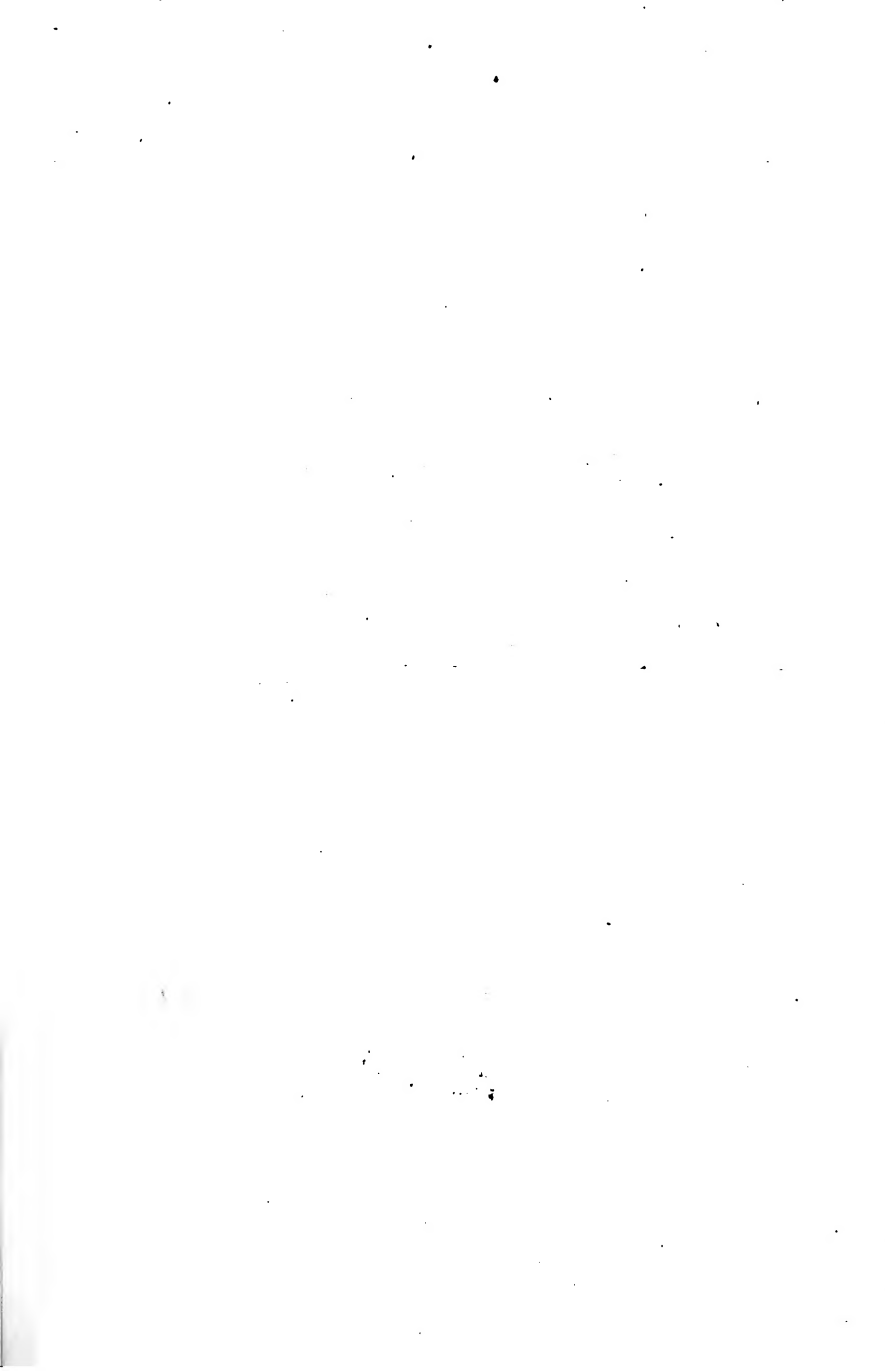




KURZES LEHRBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE.



Lehrbuch

KURZES LEHRBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE.

VON

PROF. DR. A. BERNTHSEN,

Vorstand des Hauptlaboratoriums der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik,
Ludwigshafen am Rhein,
früher Professor an der Universität zu Heidelberg.

ZWEITE AUFLAGE.



BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1 8 9 0.

Alle Rechte vorbehalten.

45027

VORWORT ZUR ERSTEN AUFLAGE.

Bei meinen Vorlesungen über organische Chemie an der Universität Heidelberg habe ich mit jedem Semester mehr das Bedürfniss empfunden, meinen Zuhörern ein kleineres Lehrbuch in die Hand geben zu können, welches bei einem Umfange von nur etwa 30 Bogen und möglichster Beschränkung des descriptiven Materials dennoch streng wissenschaftlich angelegt ist und, nach homologen Reihen vorgehend, auf übersichtliche Zusammenstellung der Classencharaktere und möglichst inductive Entwicklung der theoretischen Beziehungen den Hauptwerth legt.

Das vorliegende kurze Lehrbuch der organischen Chemie ist ein Versuch, diesen Anforderungen zu entsprechen. Mit Ausnahme weniger Fälle, wo eine andere Anordnung geeignet erschien, sind für jede Classe nach einer kurzen Charakterisirung das Vorkommen, die allgemeinen Bildungsweisen, Constitution und Isomerien, und das Verhalten der zugehörigen Verbindungen in knappen Zügen möglichst übersichtlich besprochen worden. Die Auswahl der beschriebenen Verbindungen ist wesentlich nach didactischen Bedürfnissen erfolgt. Der Uebersichtlichkeit dient eine Anzahl tabellarischer Zusammenstellungen, welche ich bei meinen Vorträgen bewährt gefunden habe.

Die Behandlung des theoretischen Materials ist, zumal in der ersten Hälfte des Buches, eine rein inductive; die Isomerieverhältnisse der Paraffine werden z. B. erst beim Butan besprochen, und es ist wohl keine Constitutionsformel einer

wichtigeren Verbindung gegeben worden, ohne die Gründe für dieselbe wenigstens anzudeuten. Der inductive Weg ist auch da festgehalten worden, wo thatsächlich — wie bei der Theorie der Benzolderivate — die geschichtliche Entwicklung einen anderen Weg genommen hat. Die Classendefinitionen sind dem entsprechend nicht auf theoretische, sondern auf thatsächliche Verhältnisse begründet worden.

Durch Benutzung von zwei verschiedenen Schriftgrößen ist das in erster Linie und zum Ueberblick besonders Wichtige sofort ersichtlich.

Ich habe geglaubt, wenigstens in geringem Umfange Literaturnachweise einerseits über historisch besonders bedeutende Arbeiten, andererseits über einzelne wichtigere neuere Untersuchungen, zumal wenn auf dieselben nicht näher eingegangen werden konnte, hinzufügen zu sollen.

Auf ein recht ausführliches Register ist besondere Sorgfalt verwendet worden.

Somit glaube ich, dass das vorliegende Buch sowohl dem speciellen Chemiker beim Eintritt in das Studium der organischen Chemie und bei Repetitionen, als auch dem Mediciner und dem Pharmaceuten, auf deren Bedürfnisse besondere Rücksicht genommen worden ist, erwünscht sein wird. Auch denjenigen in der Technik thätigen Chemikern, welche sich in kurzen Zügen über den heutigen Stand unserer Wissenschaft orientiren wollen, wird es von Werth sein können.

Meinen Herren Fachgenossen möchte ich die Bitte aussprechen, mich von etwa untergelaufenen Druckfehlern oder Unrichtigkeiten freundlichst in Kenntniss setzen zu wollen.

Heidelberg, im April 1887.

A. Bernthsen.

VORWORT ZUR ZWEITEN AUFLAGE.

Das vorliegende Buch hat sowohl seitens der akademischen Jugend wie bei den Herren Fachprofessoren eine so wohlwollende Aufnahme gefunden, dass ich bei seiner kürzlich erschienenen Uebersetzung ins Englische wie auch bei der nunmehr vorliegenden zweiten deutschen Auflage geglaubt habe, von der ursprünglichen Behandlungsweise des Stoffs nicht wesentlich abweichen zu sollen. Es ist mithin nach wie vor der Hauptwerth auf die Besprechung der allgemeinen Classeneigenschaften gelegt worden. Die überaus reichhaltige chemische Literatur der letzten Jahre ist nur soweit berücksichtigt worden, als es für den didactischen Zweck des Buches durchaus erforderlich war und ohne wesentliche Erweiterung seines Umfanges geschehen konnte. Immerhin haben eine Anzahl von Abschnitten infolge mittlerweile erschienener grundlegender neuer Untersuchungen eine neue Bearbeitung und auch zum Theil Erweiterung erfahren, so z. B. die Abschnitte über Moleculargewichtsbestimmung auf physicalischem Wege (nach Raoult u. A.), über die Ketonsäuren, Diketone etc., über die Zuckerarten, die Azole, die Terpene u. s. f.

Die neueren Hypothesen über die räumliche Lage der Atome sind in gebührender Weise berücksichtigt worden.

Auf die Richtigkeit der Zahlenangaben und auf Vermeidung von Druckfehlern ist besondere Sorgfalt verwendet worden.

Einigen hochgeschätzten Fachgenossen, nämlich den Herren *J. Brühl*, *E. Fischer*, *W. Kühne* und *O. Wallach*, bin ich zu lebhaftem Dank verbunden für die Liebenswürdigkeit, mit welcher sie einzelne in ihre speciellen Arbeitsgebiete einschlagenden Abschnitte (physicalische Chemie, Zuckerarten, Eiweissarten und Terpene) vor dem Druck durchgesehen haben. Auch möchte ich den vielen Freunden und Fachgenossen, welche ihr Interesse für vorliegendes Buch durch Zuschriften, durch Bezeichnung von Druckfehlern etc. bekundet haben, hierfür meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Möge die neue Auflage sich die früheren Freunde bewahren und neue erwerben!

Mannheim, im Februar 1890.

A. Bernthsen.

INHALTSVERZEICHNISS.

	Seite
Einleitung	1
Qualitative Analyse	2
Quantitative Analyse	4
Berechnung der Formel	7
Moleculargewichtsbestimmung	8
Dampfdichtebestimmung	11
Polymerie und Isomerie	13
Chemische Theorien	14
Erklärung der Isomerie, Erforschung der Constitution	16
Natur des Kohlenstoffs	19
Physicalische Isomerie	21
Rationelle Formeln, Homologie	24
Radicale	27
Eintheilung der organischen Verbindungen	28
Physicalische Eigenschaften der organischen Verbindungen	29
Fractionirte Destillation	32

I. Classe: Methanderivate.

I. Kohlenwasserstoffe	40
A. Grenzkohlenwasserstoffe, C_nH_{2n+2}	40
Isomerie, Nomenclatur, Constitution	47
B. Olefine, C_nH_{2n}	52
C. Acetylenreihe, C_nH_{2n-2}	59
D. Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n-4} und C_nH_{2n-6}	64
II. Halogensubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe	64
A. der Grenzkohlenwasserstoffe	64
B. der ungesättigten Kohlenwasserstoffe	76
III. Einwerthige Alkohole	77
A. Einwerthige gesättigte Alkohole, $C_nH_{2n+1}.OH$	78
Primäre, secundäre, tertiäre Alkohole	81

	Seite
B. Einwerthige ungesättigte Alkohole, $C_nH_{2n-1}.OH$. . .	93
C. Einwerthige ungesättigte Alkohole, $C_nH_{2n-3}.OH$. . .	94
IV. Derivate der Alkohole	95
A. Aether (alkoholische)	95
B. Geschwefelte Alkohole und Aether	100
C. Ester der Alkohole (mit anorganischen Säuren) und ihre Isomeren	104
1. Ester der Salpetersäure	106
2. Derivate der salpetrigen Säure:	
α . Ester	107
β . Nitroderivate der Kohlenw.	108
3. Derivate der untersalpetrigen Säure	110
4. Ester von Säuren des Chlors	111
5. Ester der Schwefelsäure	111
6. Derivate der schwefligen Säure	112
α . Ester	112
β . Sulfosäuren	112
7. Ester von drei- und mehrbasischen Säuren	114
8. Alkoholderivate der Cyanwasserstoffsäure:	
α . Nitrile	114
β . Isonitrile	116
D. Stickstoffbasen der Alkoholradicale	117
Anhang: Hydrazine	124
E. Phosphor-, Arsen- etc. -vbdgn.:	
1. Phosphorvbdgn.	126
2. Arsenvbdgn.	128
3. Antimon-, Bor- und Siliciumvbdgn.	132
F. Metallverbindungen der Alkoholradicale	132
V. Aldehyde und Ketone	134
A. Aldehyde	135
B. Ketone	144
VI. Einbasische fette Säuren	152
A. Gesättigte Säuren, $C_nH_{2n}O_2$	152
B. Ungesättigte Säuren, $C_nH_{2n-2}O_2$	169
C. Propiolsäurereihe	172
D. Substitutionsproducte der einbasischen Säuren	173
VII. Säurederivate	177
A. Ester der Fettsäuren	178
B. Chloride der Säureradicalc	180
C. Säureanhydride	181
D. Thiosäuren und Thioanhydride	182
E. Säureamide	183
F. Amid- und Imidchloride	186
G. Thiamide und Imidothioäther	187

	Seite
H. Amidine	188
Amidoxime	189
VIII. Mehrwerthige Alkohole	190
A. Glycole	190
Derivate	194
Amine der zweiwerthigen Alkohole	196
B. Dreiwerthige Alkohole	199
C. Vier-, fünf- und sechswerthige Alkohole	204
Oxydationsproducte der mehrwerthigen Alkohole:	
IX. Mehrwerthige einbasische Säuren	207
A. Zweiwerthige einbasische Säuren und verwandte Vbdgn.	207
Amidosäuren	212
Milchsäuren	214
Lactone	218
B. Drei- bis sechswerthige einbasische Säuren	218
C. Aldehydalkohole	220
D. Ketonalkohole	220
E. Zweiwerthige Aldehyde	220
F. Zweiwerthige Ketone	221
G. Ketonaldehyde	222
H. Einbasische Aldehydsäuren	222
I. Einbasische Ketonsäuren	222
X. Zweibasische Säuren	228
A. Gesättigte zweiwerthige zweibasische Säuren	228
B. Ungesättigte zweiwerthige zweibasische Säuren	236
C. Dreiwerthige zweibasische Säuren	237
D. Vierwerthige zweibasische Säuren	240
E. Fünf- und sechswerthige zweibasische Säuren	243
F. Zweibasische Ketonsäuren	244
XI. Drei- bis sechsbasische Säuren	245
A. Dreiwerthige dreibasische gesättigte Säuren	245
B. Vierwerthige dreibasische Säuren	246
C. Fünfwerthige dreibasische Säuren	247
D. Vier- und höherbasische Säuren	247
XII. Cyanverbindungen	247
A. Cyan und Cyanwasserstoff	251
B. Halogenverbdgn. des Cyans	256
C. Cyansäure und Cyanursäure	256
D. Sulfocyansäure und Derivate	259
E. Cyanamid und Derivate	262
F. Anhang: Zur Theorie der Isomerien in der Cyan- gruppe	263

	Seite
XIII. Kohlensäurederivate	264
A. Ester der Kohlensäure	265
B. Chloride der Kohlensäure	266
C. Amide der Kohlensäure	267
Ureide	270
D. Schwefelhaltige Abkömmlinge der Kohlensäure	271
E. Amidine der Kohlensäure	274
F. Harnsäuregruppe	275
XIV. Kohlenhydrate	281
A. Pentosen	282
B. Gruppe des Traubenzuckers	282
C. Gruppe des Rohrzuckers	287
D. Cellulosegruppe	290
Fermente	291
XV. Uebergang zu den aromatischen Verbindungen	292
A. Tri-, Tetra-, Pentamethylen	293
B. Furfuran, Thiophen, Pyrrol	294
C. Azole: Pyrazole, Thiazole u. verwandte Verbindungen	299
 II. Classe: Chemie der Benzolderivate. 	
XVI. Allgemeines und Theorie	302
Unterschiede zwischen Benzol- und Fettkohlenw.	304
Isomerieverhältnisse	305
Beweis der Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoff- atome	305
Beweis für die Existenz zweier Paare symmetrisch zu einem fünften gebundenen Wasserstoffatome	307
Constitution des Benzols	309
Ortsbestimmung	312
Specielle Benzolformeln	314
Substitutionsregelmässigkeiten	315
Weitere Isomerien	316
Vorkommen der Benzolderivate	317
Theer	317
Bildungsweisen der Benzolderivate	318
Spaltung derselben	319
XVII. Benzolkohlenwasserstoffe	320
A. Gesättigte	320
B. Wasserstoffärmere	328
XVIII. Halogensubstitutionsproducte	328
XIX. Nitroderivate	332
XX. Amidoderivate	335

	Seite
A. Primäre Monamine	337
B. Secundäre Monamine	341
C. Tertiäre Monamine	342
D. Quaternäre Basen	343
E. Diamine, Triamine etc.	343
Anilin	345
Substitutionsproducte desselben etc.	346
Alkylierte Aniline	347
Di-, Triphenylamin	349
Farbstoffderivate des Diphenylamins	349
Anilide	350
Homologe des Anilins	351
Diamine und Polyamine	352
XXI. Diazo- und Azoverbindungen; Hydrazine	353
A. Diazoverbindungen	353
B. Diazoamidoverbindungen	357
C. Azoverbindungen	358
1. Azoxyverbindungen	358
2. Hydrazoverbindungen	358
3. Azoverbindungen	359
4. Amido- und Oxyazoverbindungen	360
D. Hydrazine	362
XXII. Aromatische Sulfosäuren	364
XXIII. Phenole	366
A. Einwerthige Phenole	368
Phenol	370
Derivate desselben	371
Homologe desselben	376
B. Zweiwerthige Phenole	377
C. Dreiwerthige Phenole	379
D. Vier-, fünf- und sechswerthige Phenole	380
E. Chinone	381
F. Chinonchlorimide	382
XXIV. Aromatische Alkohole, Aldehyde und Ketone .	383
A. Aromatische Alkohole	383
B. Aromatische Aldehyde	385
C. Aromatische Ketone	386
D. Oxyalkohole und -aldehyde; Ketonalkohole	387
XXV. Aromatische Säuren	388
Allgemeines	388
A. Einbasische aromatische Säuren	395
1. Einwerthige gesättigte Säuren	398
Benzoësäure	398
2. Einwerthige ungesättigte Säuren	402
3. Zweiwerthige (gesättigte) Phenolsäuren	403

	Seite
4. Alkoholsäuren und Ketonssäuren	406
5. Drei- und mehrwerthige Phenolsäuren	408
6. Ungesättigte Phenolsäuren	410
B. Zweibasische Säuren	411
C. Drei- bis sechsbasische Säuren	414
XXVI. Indigogruppe	414
Indigo	414
Derivate des Indigos	416
Indel	418
XXVII. Diphenylgruppe	420
Diphenyl	420
XXVIII. Diphenylmethangruppe	423
Diphenylmethan	425
Benzophenon	426
Homologe; Fluoren	427
XXIX. Triphenylmethangruppe	427
Triphenylmethan	428
Triphenylmethanfarbstoffe	429
1. Diamidotriphenylmethangruppe	430
2. Rosanilingruppe	431
3. Trioxytriphenylmethangruppe	435
4. Triphenylmethancarbonsäure (Eosin-Gruppe)	435
XXX. Dibenzylgruppe	437
Anhang: Diphenyldiacetylen	439
Verbindungen mit condensirten Benzolkernen.	
XXXI. Naphtalingruppe	441
Naphtalin	441
Abkömmlinge	443
Homologe; Carbonsäuren	447
Anhang: Inden, Thiophen	448
XXXII. Anthracen- und Phenanthrengruppe	448
A. Anthracen	448
Derivate des Anthracens	450
Alizarin	453
B. Phenanthren	454
C. Complicirtere Kohlenwasserstoffe	455
Fluoranthren, Pyren, Chrysen, Reten	455
Pyridinderivate, Alkaloide und verwandte Körper.	
Allgemeines; Uebersicht	456
XXXIII. Pyridingruppe	458
Pyridin	462

	Seite
Homologe des Pyridins	463
Carbonsäuren	464
Hydroderivate	465
Anhang: Pyron, Pyrazine, Pyrimidine, Morpholine	467
XXXIV. Chinolin- und Acridingruppe	468
A. Chinolingruppe	468
Chinolin	472
Homologe; condensirte Chinoline	472
Carbonsäuren	473
Isochinolin, Chinoxalin	473
B. Acridingruppe	474
C. Alkaloide unbekannter Constitution	474
a) Opiumbasen	475
b) Chinabasen	475
c) Strychnosbasen; d) Solanumbasen	476
e) Weitere Alkaloide	477
D. Phenazingruppe	477
Phenazin	477
Toluylenroth	478
Safranine	478
Anhang: Farbstoffe unbekannter Constitution	479
XXXV. Terpene und Campher	479
Aetherische Oele	479
A. Terpene	480
B. Campher	485
XXXVI. Harze, Glycoside, Pflanzenstoffe (unbekann-	487
ter Constitution)	487
A. Harze	487
B. Glycoside	488
C. Pflanzenstoffe unbekannter Constitution	489
XXXVII. Eiweissstoffe; Thierchemie	489
A. Eiweisskörper (Albumine)	490
B. Albuminoide	493
C. Körper des intermediären Stoffwechsels	494

A b k ü r z u n g e n.

- A. oder Ann. = Liebig's Annalen der Chemie.
A. Spl. = Supplement zu Liebig's Annalen.
Ann. Chim. Phys. = Annales de Chimie et de Physique.
B. = Berichte der D. chem. Gesellschaft, Berlin.
B., R. = Berichte d. D. ch. Ges., Referatenthail.
Bull. Soc. Chim. = Bulletin de la Société Chimique, Paris.
J. Chem. Soc. = Journal of the Chemical Society, London.
J. pr. Ch. = Kolbe's Journal für praktische Chemie.
M. f. Ch. }
Monatsh. f. Ch. } = Wiener Monatshefte für Chemie.
Z. anal. Ch. = Zeitschrift für analytische Chemie.
Z. physical. Ch. = Zeitschrift für physicalische Chemie.
Z. physiolog. Ch. = Zeitschrift für physiologische Chemie.
N. = Normal-.
Sm.-P. oder [...°] = Schmelzpunkt.
S.-P. oder (...°) = Siedepunkt.
-



EINLEITUNG.

Die organische Chemie ist die Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Man hat früher die im organischen, d. h. im Thier- und Pflanzenreiche vorkommenden Verbindungen in die organische, die Substanzen des Mineralreiches in die anorganische Chemie eingereiht (zuerst 1675 *Léméry* in seinem *Cours de Chimie*). Nach Erkenntniss der Thatsache, dass alle organischen Verbindungen Kohlenstoff enthalten, glaubte man den Unterschied zwischen organischen und anorganischen Verbindungen darin finden zu müssen, dass letztere durch die im Laboratorium zur Verfügung stehenden Kräfte darstellbar seien, erstere hingegen nur im Organismus, unter dem Einfluss einer besonderen Kraft, der Lebenskraft (*vis vitalis*), entstanden (*Berzelius*). Diese Annahme wurde hinfällig durch die 1828 von *Wöhler* bewerkstelligte synthetische Darstellung des Harnstoffs (CON_2H_4), eines typischen Abscheidungsproductes des thierischen Organismus, aus im Laboratorium zugänglichen, damals als anorganisch bezeichneten Bestandtheilen (Cyansäure und Ammoniak), sowie durch die bald darauf erfolgte Synthese der Essigsäure durch Vermittelung von Kohlenstoff, Schwefel, Chlor, Wasser und Zink.

Seitdem sind so viele derartige Synthesen ausgeführt worden, dass es ausser Zweifel steht, dass in der organischen wie in der anorganischen Welt dieselben chemischen Kräfte thätig sind.

Die Trennung der beiden Gebiete, der organischen und der anorganischen Chemie, ist trotzdem beibehalten worden, und zwar geschah dies anfangs auf Grund mehr oder weniger gezwungener, später als unrichtig erkannter Definitionen, jetzt aber sind lediglich Zweckmässigkeitsgründe maassgebend. Die Anzahl der organischen Verbindungen ist in Folge der grossen Verbindungs-

fähigkeit des Kohlenstoffs eine ausserordentlich grosse, und es ist zu ihrem Verständniss wünschenswerth, die verschiedenen Verbindungen der sonstigen (auch der metallischen) Elemente bereits als bekannt voraussetzen zu können. Auch stehen die kohlenstoffhaltigen Verbindungen, von denen viele der wichtigsten nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff, oder Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, unter einander in engerer Beziehung, als die Verbindungen der anderen Elemente. Gleichfalls aus Zweckmässigkeitsgründen werden Kohlenstoff selbst und einige seiner wichtigsten Verbindungen, zumal die im Mineralreiche so weit verbreitete Kohlensäure, schon in der anorganischen Chemie besprochen.

Man verwechsle nicht die Begriffe: „organische“ und „organisirte“ Körper; letztere, z. B. Blätter, Nerven, Muskeln, werden, wie auch die im Inneren des Organismus verlaufenden Lebensprocesse, in der Physiologie resp. physiologischen Chemie abgehandelt.

Bestandtheile der Kohlenstoffverbindungen.

Viele organische Substanzen bestehen nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff; man nennt sie Kohlenwasserstoffe, z. B. Aethylen, Benzin, Petroleum, Benzol, Naphtalin, Terpentinöl; ausserordentlich viele aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, z. B. Holzgeist, Alkohol, Glycerin, Aldehyd, Bittermandelöl, Ameisensäure, Essigsäure, Stearinsäure, Weinsäure, Benzoësäure, Carbolsäure, Gerbsäure, Alizarin; viele (zumal basische) Verbindungen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, z. B. Blausäure, Anilin, Coniin, Nicotin. Aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff bestehen beispielsweise Harnstoff, Harnsäure, Indigo, Morphin, Chinin. Ausserdem sind vielfach Schwefel, Chlor, Brom, Jod, Phosphor und überhaupt die meisten sonstigen wichtigeren Elemente in Kohlenstoffverbindungen eingeführt worden.

Qualitative Analyse organischer Verbindungen.

Den **Kohlenstoffgehalt** einer Verbindung erkennt man häufig schon am „Verkohlen“ beim Erhitzen im Glasrohr (Stärke, Zucker) oder beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure. Die unzersetzt siedenden Verbindungen scheiden beim Durch-

leiten ihrer Dämpfe durch ein glühendes Rohr Kohlenstoff ab. Am besten führt man zum Nachweis des Kohlenstoffs die völlige Oxydation der organischen Verbindungen herbei durch Erhitzen derselben mit Kupferoxyd (siehe unten), beziehungsweise durch Ueberleiten ihres Dampfes über glühendes Kupferoxyd. Der Kohlenstoff wird hierbei als Kohlendioxyd, anwesender **Wasserstoff** als Wasser nachgewiesen.

Den **Stickstoffgehalt** organischer Verbindungen erkennt man:

a) häufig am Auftreten eines Geruches nach verbrannten Haaren beim Erhitzen;

b) häufig am Auftreten rother Dämpfe, oder am Verpuffen der Substanz beim Erhitzen (Nitro-, Diazoverbindungen);

c) meistens am Auftreten von Ammoniak beim Erhitzen mit Natronkalk (*Wöhler*);

d) sicher durch Erhitzen mit metallischem Kalium (meist auch Natrium) und Nachweis des entstandenen Cyanmetalls (siehe Cyanverbindungen) durch Lösen der Schmelze in Wasser, Zugabe von Alkali, einigen Tropfen Eisenvitriol- und Eisenchloridlösung, Aufkochen und Uebersättigen mit Salzsäure (Bildung von Berlinerblau); oder durch Ueberführung des Cyanmetalls in Rhodankalium und Nachweis des letzteren durch die blutrothe Färbung mit Eisenchlorid (siehe Nachweis von Cyanwasserstoff [*Lassaigne*] ¹⁾).

Prüfung auf Halogene. Die directe Probe mit Silbernitrat versagt meist; so z. B. kann man im Chloroform selbst durch Kochen mit Silbernitrat kein Chlor entdecken.

Man weist daher das Halogen nach: a) durch Erhitzen der Substanz mit Kupferoxyd am Platindraht in der *Bunsen'schen* Flamme, oder Auftragen auf glühendes Kupferdrahtnetz, mittelst der eintretenden Flammenfärbung (bei Chlor zuerst blau, dann grün, bei Jod grün) (*Beilstein*);

b) indem man vollständige Zerstörung durch Glühen mit Kalk bewirkt und das gebildete Halogencalcium durch Silbernitrat nachweist;

c) durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure und Silber-

¹⁾ Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefel ist Eisenpulver zuzusetzen.

nitrat im zugeschmolzenen Rohr, wobei Halogensilber entsteht (*Carius*).

Nachweis des Schwefels:

a) öfters durch Kochen mit alkalischer Bleioxydlösung an der Bildung braunen Schwefelbleies (z. B. im Eiweiss);

b) durch Erhitzen mit Natrium und Nachweis des gebildeten Schwefelnatriums mit Wasser auf einer Silbermünze (schwarzer Fleck), oder mittelst Nitroprussidnatrium (purpurviolette Färbung) (*Schönn*);

c) durch völlige Oxydation auf trockenem Wege (Schmelzen mit Kalihydrat und Salpeter, Erhitzen mit Quecksilberoxyd und Soda), oder auf nassem Wege, durch rauchende Salpetersäure (*Carius*), und Nachweis der gebildeten Schwefelsäure mit Baryumchlorid.

Desgleichen wird der **Phosphor** nach völliger Oxydation der Substanz als Phosphorsäure, oder nach dem Erhitzen mit Magnesiumpulver an dem Auftreten von Phosphorwasserstoff beim Anfeuchten der Masse (*Schönn*) nachgewiesen.

Die Anwesenheit aller **anderen** Elemente wird nach völliger Oxydation (am besten nach *Carius*) durch die üblichen Methoden erkannt.

Quantitative organische Analyse oder Elementaranalyse.

A. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung (Verbrennung). Man oxydirt die Substanz durch Glühen mit Kupferoxyd (*Liebig*) oder anderen beim Erhitzen Sauerstoff übertragenden Mitteln, wie Bleichromat, Platinasbest und Sauerstoff (*Kopfer*) etc. in einseitig geschlossener oder beiderseits offener, schwer schmelzbarer Glasröhre.

Die bei der Verbrennung aus dem Kohlenstoff der Substanz gebildete Kohlensäure wird in mit Kali gefüllten Apparaten (*Liebig, Mohr, Mitscherlich, Winkler* etc.), das durch Oxydation des Wasserstoffs entstandene Wasser in gewöhnlich U-förmigen Chlorcalciumröhren absorbiert und gewogen. Die Substanz (0,15 bis 0,3 g) wird, falls fest, entweder mit feinem Kupferoxyd gemischt (*Liebig, Bunsen*) oder im Porcellan- oder Platinschiffchen im Luft- oder Sauerstoffstrom (offene Röhre) verbrannt. Flüssig-

keiten werden vorher in dünne Glaskügelchen eingeschmolzen. Bei Anwesenheit von Stickstoff muss man, um das Auftreten von Oxyden desselben in den Verbrennungsgasen zu verhindern, eine zum Glühen erhitzte Kupferspirale vorlegen. Bei Anwesenheit von Schwefel oder von Halogenen wird geschmolzenes Bleichromat statt Kupferoxyd verwendet, damit kein Chlor, Schwefligsäureanhydrid etc. in die Kalilauge gelangt, sondern als Bleisulfat, -chlorid etc. zurückbleibt. Wenn kein Schwefel, aber Halogene zugegen sind, wird mit Kupferoxyd unter Vorlegen einer kühl gehaltenen Kupfer-, oder besser Silberspirale verbrannt, welche die Halogene bindet.

Bei Anwesenheit von Alkalien oder alkalischen Erden, welche Kohlensäure zurückhalten würden, verwendet man Bleichromat und ($\frac{1}{10}$) Kaliumbichromat; die Chromsäure treibt dann alle Kohlensäure aus. Explosive Verbindungen müssen im Vacuum verbrannt werden. Aus der gefundenen Kohlensäure- und Wassermenge berechnen sich:

$$C = \frac{3}{11} CO_2; H = \frac{1}{9} H_2O.$$

B. Bestimmung des Stickstoffs. Dieselbe ist entweder eine relative oder eine absolute.

Im ersteren Falle ermittelt man das Verhältniss des entwickelten Stickstoffs zu der gebildeten Kohlensäure (*Liebig, Bunsen*); im letzteren wird der Stickstoff entweder als solcher volumetrisch oder als Ammoniak bestimmt.

Die Ueberführung in Ammoniak wird durch Glühen der Substanz mit Natronkalk (nach *Will-Varrentrapp*), oder durch Behandeln mit heisser concentrirter Schwefelsäure und Kaliumpermanganat (nach *Kjeldahl*, Zeitschr. anal. Chem. **22**, 366; vgl. a. B. **19**, R. 852) bewirkt. Das Ammoniak wird direct titrirt oder in Platinsalmiak übergeführt, eventuell dieser entweder direct oder nach dem Glühen als metallisches Platin gewogen.

Zur volumetrischen Bestimmung des Stickstoffs wird die Substanz, mit Kupferoxyd gemischt, unter Vorlegen einer Kupferspirale im Kohlensäurestrom wie gewöhnlich verbrannt; die Kohlensäure wird im Rohr selbst aus Magnesit entwickelt, oder auch durchgeleitet; der Stickstoff wird über Quecksilber und Kalilauge (*Dumas*) oder direct über Kalilauge (*Zulkowsky, Schwarz, Schiff* etc.) aufgefangen.

Zur Berechnung dient die Formel:

$$N \text{ in Proc.} = V \cdot \frac{273}{273 + t} \cdot \frac{b - w}{760} \cdot 0,001256 \frac{100}{g},$$

wobei V das Volum des Stickstoffs, b den Barometerstand, t die Temperatur, w die Tension des Wasserdampfes, 0,001256 das Gewicht eines Normalcubikcentimeters Stickstoff, und g das der angewandten Substanz bezeichnet.

Die volumetrische Methode ist stets anwendbar; die erstere hingegen nicht immer, z. B. nicht bei Nitroverbindungen, manchen organischen Basen etc., da deren Stickstoff beim Glühen mit Natronkalk nicht vollkommen in Ammoniak übergeführt wird.

Zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff verbrennt man in einem Strome reinen Sauerstoffs und fängt das aus dem Kaliapparat austretende Gasmisch über Chromchlorürlösung auf, welche nur den Sauerstoff absorbiert, aber nicht den Stickstoff und die Kohlensäure (B. 19, Ref. 710).

C. Bestimmung des Schwefels und Phosphors. Der Schwefel wird als Schwefelsäure bestimmt. Er wird in diese übergeführt:

a) auf nassem Wege, durch Erhitzen der Substanz mit rauchender Salpetersäure auf 150 bis 300° im geschlossenen Rohr (*Carius*), oder im Verbrennungsrohr im Stickoxyd- + Sauerstoffstrome (*Claësson*), resp. in Salpetersäuredämpfen (*Klason*);

b) auf trockenem Wege (meist nur bei minder flüchtigen Substanzen anwendbar) durch Schmelzen der Substanz mit Aetzkali und Salpeter, oder Soda und etwas chloresurem Kali oder chromsaurem Kali, auch durch Erhitzen mit Soda und Quecksilberoxyd, oder Erhitzen mit Kalk im Sauerstoffstrome u. s. w.;

c) durch Verbrennen im Sauerstoffstrome und Auffangen der gebildeten schwefligen Säure in bromhaltiger Salzsäure (*Sauer*).

Analog gestaltet sich die Bestimmung des **Phosphors**.

D. Bestimmung der Halogene. Auch hier wird die organische Substanz vollkommen zerstört:

a) nach *Carius* wie oben, im Rohr, unter Zugabe von Silbernitrat, wodurch das Halogen als Halogensilber erhalten wird;

b) durch Glühen der Verbindung mit Kalk in einer Glasröhre, oder in zwei umgekehrt in einander gestellten Tiegeln; oder mit Soda und Salpeter im Rohr. Das gebildete Halogen

wird durch Silbernitrat als Halogensilber ausgefällt und gewogen;

c) häufig kann man auch durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam) das Halogen aus organischen Substanzen als Halogenwasserstoff herauslösen (*Kekulé*).

E. Anorganische Basen und Säuren, die in organischen Salzen enthalten sind, können häufig direct nach den üblichen Methoden bestimmt werden.

F. Der Sauerstoff wird fast stets nur aus der Differenz bestimmt; directe Bestimmung haben *Baumhauer*, *Ladenburg*, *Stromeyer* u. A. vorgeschlagen.

Die Fehlergrenze bei Kohlenstoffbestimmungen ist etwa 0,05 bis 0,1 Proc., bei Wasserstoffbestimmungen + 0,1 bis 0,2 Procent; bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung werden leicht einige Zehntel-Procente zu viel gefunden.

Die

Berechnung der Formel

geschieht nach demselben Princip wie bei unorganischen Verbindungen, indem man die gefundenen Procentzahlen durch die Atomgewichte der betreffenden Elemente dividirt und das Verhältniss der erhaltenen Quotienten in ganzen Zahlen ausdrückt. Z. B. würde sich für Essigsäure, bei einem gefundenen Procentgehalte von 40,11 Kohlenstoff, 6,80 Wasserstoff und in Folge dessen 53,09 Proc. Sauerstoff, das Verhältniss der Quotienten zu $3,34 : 6,80 : 3,32$ gleich $1 : 2 : 1$ ergeben. Die einfachste Analysenformel der Essigsäure wäre also CH_2O . Zuweilen kann man mit gleich grosser Annäherung verschiedene Formeln aufstellen, zwischen denen die Wahl zunächst unsicher bleiben muss.

Es sei z. B. beim Naphtalin gefunden 93,70 Proc. Kohlenstoff und 6,30 Proc. Wasserstoff; das Quotientenverhältniss ist $7,81 : 6,30$ oder gleich $1,239 : 1$, was etwa $5 : 4$ oder $11 : 9$ entsprechen würde. Die Formel C_5H_4 erfordert 93,75 Proc. Kohlenstoff und 6,25 Proc. Wasserstoff, die Formel C_{11}H_9 93,62 Proc. Kohlenstoff und 6,38 Proc. Wasserstoff. Die Abweichungen von den gefundenen Zahlen liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Hier müssen weitere Anhaltspunkte zur Entscheidung zwischen diesen Formeln hinzutreten.

Aber auch in den einfacheren Fällen, z. B. bei der Essigsäure, ist die gefundene Formel (CH_2O) noch nicht ohne Weiteres eine Molecularformel, sondern bezeichnet nur das Atomzahlverhältniss. Die Moleculargrösse muss nach besonderen Principien ermittelt werden.

Moleculargewichtsbestimmung.

1. *Moleculargewichtsbestimmung auf chemischem Wege.*

Unsere chemischen Formeln (z. B. CH_2O) bedeuten nicht nur ein procentuales Verhältniss, sondern gleichzeitig die kleinste noch als solche existenzfähige Menge einer Verbindung, d. h. das Molecül derselben, welches auch ideell nicht mehr mechanisch, sondern nur noch chemisch theilbar ist, nämlich in die Atome der dasselbe constituirenden Elemente. Wäre also die Formel CH_2O für die Essigsäure die richtige, so müsste die in einem Molecül enthaltene Menge von Sauerstoff (und Kohlenstoff) untheilbar, die von Wasserstoff nur durch 2 theilbar sein. Beobachtet man aber, dass bei der Essigsäure schon ein Viertel des gesammten Wasserstoffs ersetzbar ist, z. B. bei der Salzbildung gegen ein Metall, so muss die im Molecül vorhandene Wasserstoffmenge auch durch 4 theilbar sein, d. h. die Formel vier Atome Wasserstoff enthalten, also gleich $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (oder einem Multiplum hiervon) sein. Dies ist nun thatsächlich der Fall. Das essigsäure Silber enthält 64,67 Proc. Silber, also einen Essigsäurerest von 35,33 Proc.; oder auf 1 Atom Silber = 108 berechnet kommen 59 Gewichtstheile Essigsäurerest, was mit einem Atom Wasserstoff = 1 zusammen das Moleculargewicht der Essigsäure zu 60, = 2×30 , = $2 \times \text{CH}_2\text{O}$ = $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ergibt. Es ist dies die *Moleculargewichtsbestimmung auf chemischem Wege*. Derartige Bestimmungen werden für Säuren meist mittelst der Silbersalze, welche gewöhnlich normal zusammengesetzt, leicht zu reinigen, fast immer krystallwasserfrei und leicht zu analysiren sind, ausgeführt. Man hat hierbei nur zu wissen, ob die Säure ein- oder mehrbasisch ist. Bei einer zwei-, drei- etc. basischen Säure muss man obige Rechnung auf zwei, drei etc. Atome Silber beziehen, während die Essigsäure als einbasische Säure nur ein ersetzbares Wasserstoffatom enthält, welches mithin durch ein Silberatom umgetauscht wird. Daher ist auch ein Multiplum von $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ausgeschlossen.

Zu Moleculargewichtsbestimmungen bei Basen verwendet man in ähnlicher Weise deren Platinsalze, welche fast stets nach dem Typus des Platinsalmiaks zusammengesetzt sind, d. h. auf 2 Mol. einer einwerthigen (resp. 1 Mol. einer zweiwerthigen) Base 2 Mol. Salzsäure und 1 Mol. Platinchlorid enthalten.

Bei indifferenten Verbindungen endlich muss man zur Moleculargewichtsbestimmung andere Derivate darstellen, etwa untersuchen, der wievielte Theil des Gesamtwasserstoffs durch Chlor ersetzbar ist. Z. B. erhält man durch Einwirkung von Chlor auf Naphtalin zunächst eine Substanz, Monochlornaphtalin, welche 73,8 Proc. C, 4,3 Proc. H und 21,9 Proc. Cl enthält, was die Formel $C_{10}H_7Cl$ ergibt. In analoger Weise erhält man aus Benzol eine Verbindung C_6H_5Cl . Nun besteht die Einwirkung des Halogens in beiden Fällen darin, dass Wasserstoff gegen letzteres ausgetauscht wird. Dabei muss mindestens 1 Atom ausgetauscht werden (da Bruchtheile von Atomen natürlich ausgeschlossen sind); hat daher die entstandene Verbindung die Formel $C_{10}H_7Cl$, so ist $\frac{1}{8}$ des vorhandenen Wasserstoffs durch Chlor ersetzt. Es müssen daher auch 8 (oder 2×8 , 3×8) Wasserstoffatome in der Verbindung vorhanden sein; und gleichzeitig also auch 10 (oder ein Multiplum davon) Kohlenstoffatome. Ein Vielfaches von 8 resp. 10 darf nun ausgeschlossen werden, weil keine Verbindungen beobachtet worden sind, welche auf die Ersetzbarkeit von z. B. $\frac{1}{16}$ der ganzen Wasserstoffmenge hindeuten würden. Dies führt zur Formel des Naphtalins: $C_{10}H_8$. Hierdurch fällt die nach der Analyse (s. S. 7) auch mögliche Formel $C_{11}H_9$ fort. In analoger Weise ergibt sich für das Benzol die Formel C_6H_6 .

2. Moleculargewichtsbestimmung auf physicalischem Wege.

a) Durch Bestimmung der Gas- bezw. Dampfdichte.

Nach dem Gesetze von *Avogadro* (1811) und *Ampère* (1814) sind in allen Gasen unter gleichen Bedingungen (vollkommenem Gaszustande, gleicher Temperatur und gleichem Drucke) in gleich grossen Räumen gleich viele Molecüle enthalten. Also sind die Gewichte gleich grosser Gasvolumen gleich dem Gewichte gleich vieler Molecüle, d. h. die Moleculargewichte proportional den specifischen Gewichten. Somit hat man, wenn M_X das Moleculargewicht einer zu untersuchenden Substanz, M_H das Moleculargewicht des Wasserstoffs bezeichnet, und das specifische Gewicht der ersteren, bezogen auf Luft, $= s$, das des letzteren 0,06926 ist, das Verhältniss:

$$M_X : M_H = s : 0,06926,$$

oder da $M_H = 2$ ist,

$$M_X = \frac{2 \cdot s}{0,06926} = s \cdot 28,87.$$

Zur Bestimmung der Moleculargrösse hat man also nur das spezifische Gewicht eines Gases oder Dampfes, bezogen auf Luft = 1, zu ermitteln und mit 28,87 zu multipliciren.

Ist daher das spezifische Gewicht des Essigsäuredampfes = 2,078 gefunden, so ist

$$M = 2,078 \cdot 28,87 = 60,$$

also die Molecularformel $C_2H_4O_2 = 60$ zu wählen.

Desgleichen ergibt sich aus dem specifischen Gewicht des Naphtalindampfes 4,33 das Moleculargewicht 128, gleich $C_{10}H_8$, aus dem des Benzoldampfes 2,702 die Zahl 78, entsprechend C_6H_6 .

Zur Anwendbarkeit dieser Methode ist erforderlich, dass die Temperatur des Dampfes genügend hoch über dem Siedepunkte liegt (der Gaszustand vollkommen ist) und die Substanz bei derselben keine Zersetzung erleidet.

Bis vor wenigen Jahren war die Moleculargewichtsbestimmung auf physicalischem Wege auf die beschriebene Methode beschränkt und somit nur auf Verbindungen anwendbar, welche gasförmig oder unzersetzt vergasbar waren.

Die wichtigen neueren Untersuchungen von *van't Hoff*, *Raoult*, *Arrhenius*, *Ostwald* u. A. über die Natur der Lösungen, insbesondere der Nachweis der Gültigkeit der Gesetze von *Boyle*, *Gay-Lussac* und *Avogadro* für Lösungen, gestatten nunmehr aber auch, für nicht unzersetzt flüchtige, in Lösung befindliche Verbindungen in einfacher Weise das Moleculargewicht zu bestimmen, wie folgt.

b) *Durch Messung der Erniedrigung der Erstarrungstemperatur von Lösungen.*

Nach *Raoult* (Ann. Chim. Phys. 1883 ff.) gilt das Gesetz, dass „*äquimoleculare Lösungen gleiche Erstarrungspunkte haben*“. Äquimoleculare Lösungen sind solche, welche auf gleiche Mengen des Lösungsmittels solche Mengen der gelösten Stoffe enthalten, dass diese im Verhältniss ihrer Moleculargewichte stehen.

Werden in g Gramm eines Lösungsmittels n Moleculargewichte eines Stoffes in Grammen gelöst, und bezeichnet Δ die Erniedrigung des Erstarrungspunktes des Lösungsmittels, so gilt

$$\Delta = r \cdot \frac{n}{g},$$

wo r eine Constante ist, welche nur von der Natur des Lösungsmittels abhängt.

Man bestimmt zunächst letztere Constante, indem man Stoffe von bekanntem Moleculargewicht in der Flüssigkeit auflöst und dann die Erniedrigung des Erstarrungspunktes, Δ , bestimmt; es ist dann:

$$r = \frac{\Delta g}{n}.$$

Um alsdann das (unbekannte) Moleculargewicht m eines anderen Stoffes zu bestimmen, löst man p Gramm desselben in g Gramm des Lösungsmittels und bestimmt den Gefrierpunkt dieser Lösung. Man hat dann: $n = \frac{p}{m}$, folglich:

$$\Delta = \frac{r p}{m g}, \text{ oder } m = \frac{r p}{\Delta g}.$$

Vergl. *V. Meyer*, B. 21, 536 ff.; *Beckmann* (Apparat), Zeitschr. f. physikal. Chemie II, 638 u. 715.

c) Durch Messung des osmotischen Drucks.

Nach *van't Hoff* (Zeitschr. f. physikal. Chem. I, 481) zeigen alle Lösungen, welche die Stoffe im Verhältniss ihrer Moleculargewichte (in „äquimolecularen Mengen“) gelöst enthalten, gleichen osmotischen Druck (Gleichheit der Temperatur vorausgesetzt). Somit lässt sich, in analoger Weise wie sub b), aus dem gemessenen osmotischen Druck der Lösung einer zu untersuchenden Verbindung deren Moleculargewicht ableiten. Vergl. *Ladenburg*, B. 22, 1225.

d) Durch Messung der Dampfdruckerniedrigung.

Nach *Raoult* gilt das Gesetz, dass moleculare Mengen beliebiger Stoffe, in dem gleichen Lösungsmittel gelöst, eine gleiche, constante Dampfdruckerniedrigung hervorbringen. Dies Gesetz lässt sich theoretisch aus dem vorigen (c) ableiten, und steht gleichfalls im theoretischen Zusammenhang mit dem sub b) gegebenen. Ueber seine Anwendung zu Moleculargewichtsbestimmungen siehe Zeitschr. f. phys. Chemie II, 353, 602; B. 22, 1084 (hier ausführliche Literaturangaben).

Anhang: Bestimmung des specifischen Gewichtes der Gase und Dämpfe (Gasdichte, Dampfdichte).

A. Bei gegebenem Volum wird das Gewicht des dieses Volum erfüllenden Gases oder Dampfes bestimmt.

1) Methode von *Bunsen*. Man verwendet gleich grosse und gleich schwere Glasballons, von denen einer luftleer, einer mit Luft und ein dritter mit dem betreffenden Gase (in einem Thermostaten bei constanter Temperatur) gefüllt ist. Seien die resp. Gewichte der

Ballons = p_1 , p_2 und p_3 , so ist das spec. Gew. = $\frac{p_3 - p_1}{p_2 - p_1}$.

2) Methode von *Dumas*. Die Substanz (10 bis 20 g) wird in einem runden Ballon mit engem Halse, der z. B. in ein Oelbad eingehängt ist, zum Sieden erhitzt. Der Ballon wird nach erlangter constanter Temperatur zugeschmolzen, gewogen, unter Quecksilber geöffnet und wieder gewogen.

Beide Methoden erfordern viel Substanz; die letztere birgt zudem bei nicht völliger Reinheit derselben eine Fehlerquelle in sich, da alsdann der Dampf des schwerer flüchtigen Bestandtheiles vorzugsweise im Ballon zurückbleibt. Für höhere Temperaturen ist sie modificirt nach *Troost* und *Hautefeuille* anwendbar (Porcellanballon).

B. Es wird das Volum einer abgewogenen Menge Substanz in Dampfform bestimmt.

1a) Nach *Gay-Lussac*. Die in ein Kügelchen gefüllte Substanz wird eingeführt in einen mit Quecksilber gefüllten Glascylinder. Dieser ist umgeben von einem Glasmantel, dessen unteres Ende auch in das Quecksilber taucht, und der mit einer Heizflüssigkeit (Wasser, Anilin etc.) gefüllt ist. Man erwärmt durch das Quecksilber hindurch und misst nach vollständiger Vergasung das Volum des gebildeten Dampfes bei der Temperatur t^0 .

1b) Methode von *A. W. Hofmann*. Man bringt die Substanz in ein (zweckmässig ungetheiltes) Barometerrohr, welches von einem weiteren Cylinder umgeben ist, durch welchen der Dampf einer geeigneten Heizflüssigkeit (Wasser, Anilin, Diphenylamin) geleitet wird. Der Cylinder kann selbst als Rückflusskühler fungiren.

Ein Vortheil dieser Methode liegt in der Anwendung eines luftverdünnten und selbst luftleeren Raumes und der dadurch bedingten beträchtlichen Erniedrigung des Siedepunktes, wodurch noch die Dampfdichte von Substanzen bestimmt werden kann, welche bei gewöhnlichem Atmosphärendrucke nicht ohne Zersetzung vergasbar sind.

In vielfachen Modificationen angewandte genaue Methode.

2) *V. Meyer's* Luftverdrängungsmethode. Das die Substanz enthaltende Röhrchen fällt durch eine Glasröhre senkrecht abwärts in ein angeschmolzenes, weiteres, cylindrisches Gefäss. Dieses ist von aussen auf constante Temperatur erwärmt, indem es umgeben ist von einem langen Glasmantel, in welchem eine Flüssigkeit siedet, und dessen oberer Theil zur Condensation des Dampfes derselben dient. Es entweicht nur die verdrängte Luft, welche über Wasser aufgefangen und gemessen wird. Somit ist eine Bestimmung der Temperatur des Dampfes der Substanz überflüssig.

Nach beiden Methoden braucht man nur bis zu 0,1 g Substanz zu verwenden. In allen Fällen ist

$$s = \frac{g}{v},$$

wobei g das Gewicht des Dampfes und v das Gewicht eines gleich grossen Volums Luft ausdrückt.

Nach dem Luftverdrängungsverfahren ist mithin z. B.:

$$s = \frac{g}{n \frac{(b-w)}{760} \times \frac{273}{273+t} \times \frac{1}{773}},$$

wobei n die Anzahl der aufgesammelten Cubikcentimeter Luft und, wie bekannt, $\frac{1}{773}$ Gramm das Gewicht eines Cubikcentimeters Luft bezeichnet. (Die anderen Zeichen haben dieselbe Bedeutung wie S. 6.)

Polymerie und Isomerie.

Die Ermittlung der Moleculargrösse ist von ganz hervorragender Wichtigkeit, weil ausserordentlich oft Substanzen bei gleicher procentischer Zusammensetzung, also gleicher empirischer Analysenformel, dennoch von einander verschieden sind. Es zeigt sich häufig, dass diese Verschiedenheit bedingt ist durch ungleiche Moleculargrösse. So haben z. B. Formaldehyd, CH_2O , Essigsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, Milchsäure, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, Traubenzucker, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$; oder wieder Aethylen, C_2H_4 , Propylen, C_3H_6 , Butylen, C_4H_8 , dieselbe procentische Zusammensetzung. In solcher Beziehung zu einander stehende Substanzen nennt man **polymere**.

Sehr häufig findet sich aber auch, dass procentisch gleich zusammengesetzte, dabei verschiedene Substanzen dasselbe Moleculargewicht besitzen, dass also ihre Molecüle aus denselben Atomen und aus einer gleichen Anzahl derselben bestehen. Solche Substanzen nennt man

isomere oder **metamere** (siehe unter „Aether“). Sowohl der (gewöhnliche) Alkohol wie der beim Erhitzen von Methylalkohol mit Schwefelsäure entstehende (gasförmige) Methyläther haben z. B. ein und dieselbe Molecularformel, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.

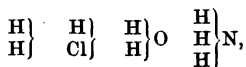
Die auffallende Erscheinung der Isomerie wird nur dann verständlich, wenn man annimmt, dass die Anordnung der das Molecül constituirenden Atome in einem Falle eine andere sei als wie im anderen. Diese Verschiedenheit der Anordnung stellt man sich insbesondere vor als Verschiedenheit in den Bindungsverhältnissen der Atome, wie sie

durch das ungleiche chemische Verhalten der Isomeren angedeutet wird und an der Hand der Valenztheorie ihre Erklärung findet. Weiteres siehe S. 16.

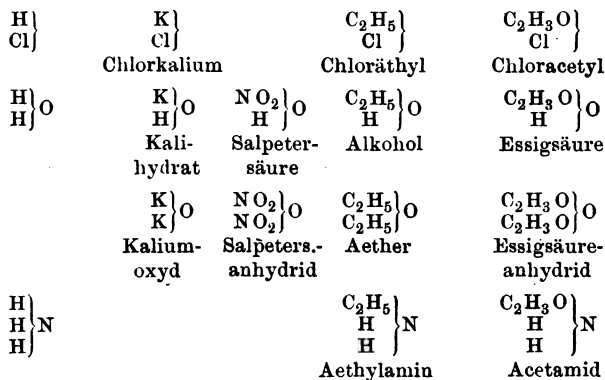
Chemische Theorien; Valenztheorie.

Nach dem Sturze der elektrochemischen Theorien wurden für die organischen Verbindungen vielfach **unitare** Formeln (im Gegensatze zu den früheren dualistischen) verwendet, z. B. $C_4H_6O_2$, Alkohol (nach alten Aequivalentgewichten). — Das Bedürfniss, complicirt zusammengesetzte Substanzen mit einfacheren (als „Typen“) zu vergleichen, hatte schon wiederholt zur Aufstellung von neuen Theorien zur Veranschaulichung der Constitution der organischen Substanzen geführt (z. B. ältere Typentheorie [*Dumas*], Kerntheorie [*Laurent*]).

Eine festere Basis erhielten dieselben durch die **Typentheorie** von *Gerhardt*, welche zumal durch die Entdeckung des Aethylamins und anderer Ammoniakbasen (*Würtz* [1849] und *Hofmann* [1849 und 1850]), durch die Richtigstellung der Formel des Aethers (*Williamson* [1850]) und durch die Entdeckung der Säureanhydride (*Gerhardt* [1851]) unterstützt wurde. Alle zusammengesetzteren Substanzen, anorganische wie organische, wurden hiernach mit einfacheren anorganischen als „**Typen**“ verglichen, deren *Gerhardt* vier aufstellte:



von denen aber die beiden ersten eigentlich zusammenfallen. So ergaben sich z. B. die Formeln:



u. s. f.

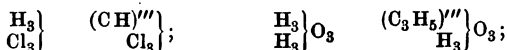
Die organischen Verbindungen konnten hiernach in gleicher Weise wie die anorganischen auf anorganische Typen bezogen werden, wenn man in ihnen Radicale (Aethyl, C_2H_5 ; Acetyl, C_2H_3O) annahm, d. h.

Atomgruppen, welche eine den Elementen analoge Rolle spielen und durch doppelte Umsetzung aus einer Verbindung in die andere übergehen können (s. u.). So erhielten Aethylchlorid, C_2H_5Cl ; Alkohol, C_2H_6O ; Aethylamin, C_2H_7N ; Aether, $C_4H_{10}O$, etc. dasselbe Radical: C_2H_5 , Aethyl, der nahen zwischen diesen Verbindungen existirenden Verwandtschaft entsprechend, die nun auch in der Schreibweise zum Ausdrucke kam.

Die Schwefelsäure, H_2SO_4 , wurde vom verdoppelten Typus Wasser abgeleitet:

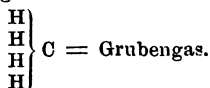


das Chloroform, $CHCl_3$, das Glycerin, $C_3H_8O_3$, vom verdreifachten Typus Salzsäure resp. Wasser:

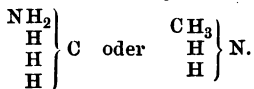


indem man annahm, dass die Radicale $(C_2H_5)'$, $(SO_2)''$, $(CH)'''$, $(C_3H_5)'''$ eine durch die beigefügte Anzahl von Accenten ausgedrückte Anzahl von Wasserstoffatomen zu ersetzen im Stande seien, d. h. „einatomig, zweiatomig etc.“ seien.

Zu den obigen Typen fügte später *Kekulé* noch den vierten für die Kohlenstoffverbindungen besonders wichtigen Typus hinzu:



Es fand sich dann, dass man manche Verbindungen ebensowohl auf den einen wie auf den anderen Typus zurückführen konnte, z. B. Methylamin, CH_5N , entweder auf CH_4 oder auf NH_3 :



Auch führte die erwähnte Annahme von Atomgruppen (Radicalen), die an die Stelle des Wasserstoffs in diesen Typen traten, genauere Untersuchungen mit sich über den chemischen Werth (d. i. Ersetzungswerth) dieser Gruppen, verglichen mit Wasserstoff. So lernte man ein-, zwei-, drei- etc. werthige Gruppen unterscheiden und überhaupt die Aequivalenzverhältnisse genauer berücksichtigen.

Frankland stellte 1852 (Ann. 85, 368) auf Grund seiner Untersuchungen über metallorganische Verbindungen den Satz auf, dass die Elemente Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon die Tendenz haben, Verbindungen zu bilden, in welchen drei oder fünf Aequivalente anderer Elemente enthalten sind.

Kekulé legte dann 1857 und 1858 (Ann. 104, 129 und 106, 129) dar, dass den Typen selbst eine tiefere Idee („Idee der Typen“) zu Grunde liege, derart, dass es einwerthige, zweiwerthige, dreiwerthige, vierwerthige etc. Elemente gebe, welche den ent-

sprechenden „Ersetzungswerth“ oder „Verbindungswerth“ mit Wasserstoff zeigen; dass also Wasserstoff einwerthig, Sauerstoff zweiwerthig, Stickstoff dreiwerthig und insbesondere Kohlenstoff vierwerthig sei u. s. f.

Die Grundzüge dieser Werthigkeitstheorie (Valenztheorie, Theorie des chemischen Werthes) sind aus der anorganischen Chemie her als bekannt vorauszusetzen.

Mit der Aufstellung des Typus CH_4 seitens *Kekulé* und der damit verknüpften Erkenntniss der vierwerthigen Natur des Kohlenstoffs war verwandt die von *Kolbe* 1855 ff. durchgeführte Ableitung der Constitution organischer Verbindungen von der Kohlensäure (nach *Kolbe* C_2O_4 , C = 6, O = 8) durch Austausch des Sauerstoffs gegen organische Radicale (siehe Ann. 113, 293).

Die in der anorganischen Chemie nicht immer genügend austragsfähige Frage über die Höhe der Valenz der betreffenden Elemente gestaltet sich für die kohlenstoffhaltigen Verbindungen unvergleichlich viel günstiger, weil der **Kohlenstoff** sowohl gegen Wasserstoff wie gegen Chlor und Sauerstoff dieselbe Valenz, **Vierwerthigkeit**, aufweist. Da nun der **Wasserstoff** als Maass der Valenz **einwerthig** ist und auch die constante **Zweiwerthigkeit** des **Sauerstoffs** nicht ernstlich in Frage gestellt ist, so ist die Valenz gerade der drei „organischen“ Elemente H, O, C eine relativ sicher begründete, und somit sind die auf dieselbe begründeten Schlüsse recht sichere, um so mehr, als ja schon aus diesen drei Elementen sich die meisten wichtigen Kohlenstoffverbindungen zusammensetzen.

Erklärung der Isomerie. Erforschung der Constitution organischer Verbindungen.

An der Hand der Valenztheorie ist nun die Erscheinung der Isomerie leicht zu verstehen: sie beruht auf einer bei den verschiedenen Isomeren verschiedenen Gruppierung oder Bindung der Atome im Molecül. Dies ergiebt sich daraus, dass isomere Körper bei chemischen Umwandlungen *ganz verschiedene Atomgruppen* oder Atome *abspalten* oder gegen andere *austauschen*.

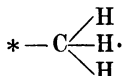
Es erwächst also die weitere Aufgabe, die verschiedene Bindungsweise der Atome im Molecül, d. h. die **chemische Constitution** der Kohlenstoffverbindungen, zu erforschen.

Es ist dies stets nur möglich und statthaft für Verbindungen, deren chemischer Charakter nach den verschiedensten Richtungen hin bekannt ist.

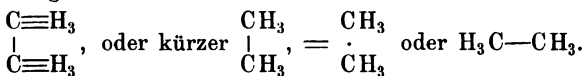
Bei solchen Betrachtungen ist zunächst nur die, dem Experiment zugängliche, Bindungsweise der Atome im Molecül ins Auge zu fassen, und die Frage, wie weit eine Verschiedenheit der Gruppierung der Atome im Raume in Betracht kommen kann, bei Seite zu lassen. Siehe bezüglich der letzteren S. 121.

Die maassgebenden Gesichtspunkte seien an einigen Beispielen erläutert.

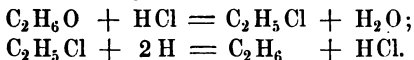
Wird Jodmethyl, CH_3J , mit Natrium in ätherischer Lösung behandelt, so entsteht unter Bildung von Jodnatrium zunächst die Gruppe CH_3 , Methyl, welche bei vierwerthigem Kohlenstoff eine „freie Affinität“ (*) besitzen wird:



Die Untersuchung der Moleculargrösse der gebildeten (gasförmigen) Verbindung, des Aethans, früher Methyl genannt, zeigt indessen, dass sie die Formel C_2H_6 ($= 2 \cdot \text{CH}_3$) besitzt. Somit haben sich zwei Methylgruppen mit einander verbunden, und es erscheint nicht zweifelhaft, dass dies durch die jedesmalige freie Affinität des Kohlenstoffs bewirkt worden ist. Das gebildete Aethan erhält daher die Constitutionsformel



Das Aethan ist nun aus dem gewöhnlichen Alkohol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, darstellbar. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff werden in diesem zunächst ein Sauerstoff- und ein Wasserstoffatom zusammen gegen ein Atom Chlor ausgetauscht, unter Bildung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, Aethylchlorid. Durch nascirenden Wasserstoff wird dann das Halogen gegen letzteren ersetzt:

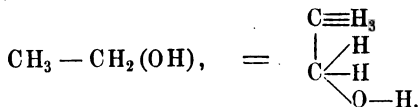


Auch umgekehrt kann man aus dem Aethan durch Behandlung mit Chlor Aethylchlorid, und hieraus Alkohol erhalten.

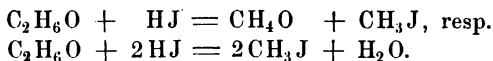
Es ist also an Stelle des einwerthigen Chloratoms ein Sauerstoff- und ein Wasserstoffatom getreten. Es erhellt schon hieraus, dass diese zusammen einen einwerthigen Rest — $(\text{O}-\text{H})$ bilden, den man „Hydroxyl“ oder „Wasserrest“ nennt. Dies folgt auch daraus, dass ein Wasserstoffatom im Alkohol sich anders

verhält, wie die fünf anderen, folglich anders gebunden sein wird wie diese. So ist es z. B. gegen Metalle, Säureradiale etc. austauschbar, und wird bei Entfernung des Sauerstoffs mit aus der Verbindung gelöst, während die fünf anderen Wasserstoffatome hiervon nicht berührt werden. Zumal wird auch der Zusammenhang (die Bindung) der beiden Kohlenstoffatome mit (an) einander durch die Wegnahme des Sauerstoffs nicht verändert.

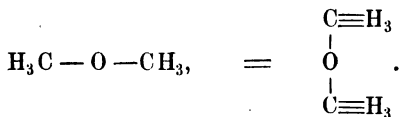
Alle diese Thatsachen führen für den Alkohol zur Constitutionsformel:



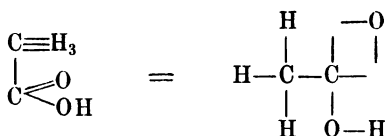
Der nach S. 13 mit dem Alkohol isomere Methyläther, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, weist keine Verschiedenheiten seiner sechs Wasserstoffatome auf. Hingegen wird durch Wegnahme seines Sauerstoffs, etwa bei der Einwirkung von Jodwasserstoff, der Zusammenhang seiner beiden Kohlenstoffatome aufgehoben, unter Bildung von Producten, welche nur je ein Kohlenstoffatom im Molecül enthalten, nämlich (je nach den Bedingungen) von je einem Molecül Jodmethyl und Methylalkohol resp. von zwei Molecülen Jodmethyl:



Hieraus muss man schliessen, dass im Methyläther die beiden Kohlenstoffatome nicht direct, sondern nur durch Vermittelung des Sauerstoffs mit einander verbunden sind, so dass durch Wegnahme dieses Bindeglieds die Ursache des Zusammenhaltens der Kohlenstoffatome fortfällt und dieselben sich daher trennen. Diese Verhältnisse finden ihren Ausdruck in der folgenden Constitutionsformel:



In ganz entsprechender Weise lässt sich aus dem chemischen Verhalten der Essigsäure für diese die Constitutionsformel:



ableiten. Die Gründe für diese Formel seien der späteren Darlegung vorbehalten; sie entspricht in vorzüglicher Weise dem chemischen Verhalten der Essigsäure und erklärt die folgenden Thatsachen: a) dass ein Wasserstoffatom der Essigsäure andere Eigenschaften besitzt als die drei anderen (leicht gegen Metalle ersetzbar ist); b) dass die zwei Sauerstoffatome sich verschieden verhalten, verschieden leicht gegen andere Elemente oder Atomgruppen austauschbar sind; c) dass den zwei Kohlenstoffatomen verschiedene Functionen zukommen, derart, dass das eine (schon mit den zwei Sauerstoffatomen verbundene) leicht Kohlensäure, das andere (mit drei Wasserstoffatomen verbundene) leicht Methan, CH_4 , oder Methylverbindungen bildet.

In Anbetracht der unzähligen beobachteten Isomeriefälle ist eine empirische Formel zur Bezeichnung einer organischen Verbindung meist nicht ausreichend; oft giebt erst die Constitutionsformel ein klares Bild ihres Verhaltens und ihrer Beziehungen zu anderen Substanzen. Auf Grund eingehendsten Studiums ist es in den letzten Jahrzehnten für die meisten organischen Verbindungen möglich geworden, die Bindungsweise der Atome in ihrem Molecül zu ermitteln, und dadurch sind vielfach neue Wege zu ihrer Darstellung erschlossen worden. Die ermittelten Constitutionsformeln sind theils sehr einfacher, theils aber auch sehr complicirter Natur, wie z. B. jene der Citronensäure (s. d.) oder des Traubenzuckers (s. d.) zeigen.

Natur des Kohlenstoffs.

Die auf dem dargelegten Wege gewonnenen theoretischen Anschauungen resp. Erfahrungen über die Natur des Kohlenstoffs sind etwa die folgenden:

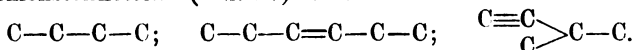
1. Das Kohlenstoffatom ist vierwerthig.
2. Die vier Valenzen sind unter einander gleichwerthig; es giebt nur ein Monosubstitutionsproduct des Methans.

3. Die mit den vier Valenzen verbundenen Atome oder Atomgruppen können nicht ohne Weiteres ihre Plätze mit einander vertauschen. Beweis: es giebt je zwei physikalisch verschiedene Tetrasubstitutionsproducte *C, a, b, c, d* des Methans. S. unten.

4. Zwei Kohlenstoffatome können sich unter einander entweder mit einer oder mit zwei oder drei Valenzen verbinden (s. S. 28):



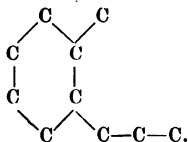
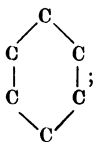
5. In entsprechender Weise können sich drei und mehr Kohlenstoffatome an einander binden unter Bildung sogenannter „Kohlenstoffketten“ (s. S. 27) z. B.:



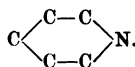
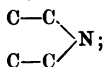
Die Zahl der so verbundenen Atome kann eine sehr grosse und z. B. weit grösser als 30 sein.

6. Diese Verbindungen bilden entweder offene oder ringförmig geschlossene Ketten.

Offene Ketten sind solche, welche ein Anfangs- und ein Endglied haben, wie die sub 5. bezeichneten. *Geschlossene Ketten* oder Atomringe sind hingegen solche Ketten, bei welchen das Anfangs- und das Endglied wieder mit einander verbunden sind (wobei weitere Abzweigungen nicht ausgeschlossen sind); z. B.:



7. Auch andere mehrwerthige Elemente können sich an der Bildung solcher Ketten, offener wie geschlossener, betheiligen, z. B.:



Die zur Bezeichnung solcher Ketten oder Ringe benutzten speziellen Figuren (Sechseck etc.) sind nur schematisch, nicht geometrisch aufzufassen; die räumliche Anordnung bleibt zunächst unbestimmt.

8. Ist ein Kohlenstoffatom mit vier gleichartigen Atomen oder Atomgruppen verbunden, so wirken seine vier Affinitäten voraussichtlich im Raume gleichmässig, d. i. in gleicher Richtung

wie die in einem *regulären Tetraëder* von dessen Mittelpunkt nach den vier Ecken gezogenen Verbindungslinien. Sind die Atomgruppen ungleich, so werden die Affinitätsrichtungen entsprechende Ablenkungen erfahren und demgemäss durch ein minder symmetrisches Tetraëder dargestellt werden können.

Man kann daher die *Kohlenstoffatome mit Tetraëdern vergleichen*, deren Ecken ihre Affinitäten resp. Affinitätsrichtungen bedeuten (*van't Hoff*, 1877).

Binden sich zwei Kohlenstoffatome mit je einer Affinität, so entspricht dem die Vorstellung zweier mit einer Ecke verbundenen Tetraëder; sind sie doppelt gebunden, so kann man sich die Tetraëder als mit einer Kante zusammenhängend, und sind sie dreifach gebunden, so kann man sich die Tetraëder als mit einer Fläche zusammenfallend vorstellen. Weiteres hierüber siehe bei „Physicalischer Isomerie“.

9. Ueber die räumliche Vertheilung der Valenzen und über einen Versuch zur Erklärung von Spannungserscheinungen bei mehrfacher Kohlenstoffbindung vgl. *Baeyer*, B. 18, 2277.

Physicalische Isomerie.

Bei der Aufsuchung der Constitution organischer Verbindungen sind allmählig eine Reihe von Fällen bekannt geworden, bei welchen *zwei oder mehr Verbindungen eine gleiche Constitutionsformel* zugeschrieben werden muss.

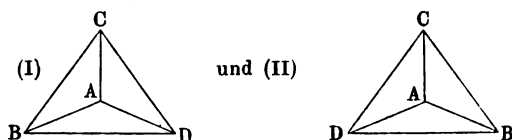
Derartige Substanzen, welche ein gleiches chemisches Verhalten zeigen, sind vielfach auch in den physicalischen Eigenschaften übereinstimmend oder höchst ähnlich. Man hat daher schon früher den Grund ihrer Verschiedenheit nicht auf chemischem, sondern auf pkysicalischem Gebiet gesucht, und sie dem entsprechend als „*physicalisch isomer*“ bezeichnet.

Der oben entwickelte Vergleich der Kohlenstoffatome mit Tetraëdern hat die Möglichkeit geboten, sich ein Bild von den Ursachen derartiger feineren Isomerien zu entwerfen. Die bezüglichen Anschauungen sind von *van't Hoff* ausgesprochen und insbesondere von *Wislicenus* weiter entwickelt worden.

Vgl. *van't Hoff*, Dix années dans l'histoire d'une théorie, Rotterdam 1887; *J. Wislicenus*, Räumliche Anordnung der Atome, Leipzig, Hirzel, 1887; B. 20, Ref. 448; Ann. 248, 281 ff.; ferner *Baeyer*, B. 18, 2277; Ann. 245, 103; *Auwers* und *Victor Meyer*, B. 21, 784, 946; *V. Meyer*, B. 21, 265, 288 u. s. f.

Kurz angedeutet sind es etwa die folgenden:

1. Ist *ein* Kohlenstoffatom mit vier unter sich verschiedenen Atomen oder Atomgruppen verbunden, d. h. ist es „*asymmetrisch*“, so ist chemisch nur ein solcher Fall möglich: eine chemische Isomerie ist nicht denkbar. Dennoch kann es (siehe S. 20) zwei physicalisch verschiedene Tetrasubstitutionsproducte dieser Art geben. Stellt man sich dieselben unter dem Bilde von Tetraëdern vor, welche auf die Ebene dieses Papiers projicirt und mit der das gleiche Atom (etc.) bindenden Ecke (A) auf den Beobachter zu gerichtet sind, und bezeichnet man die gebundenen Atome (etc.) mit A, B, C, D, so erkennt man, dass räumlich zwei Configurationen möglich sind:



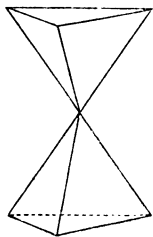
Die beiden Bilder sind nicht congruent, vielmehr ist das eine das Spiegelbild des anderen. Die Reihenfolge von B über C nach D geht im ersteren Fall in gleicher Richtung wie der Zeiger einer Uhr, im zweiten Fall entgegengesetzt.

Ist daher von der räumlichen Anordnung dieser Atome (etc.) B, C, D irgend eine physicalische Eigenschaft abhängig, z. B. das optische Drehungsvermögen (s. S. 36), so wird sich diese Eigenschaft in den beiden Fällen in entgegengesetzter Weise zeigen; ist die durch (I) dargestellte Verbindung optisch rechtsdrehend, so wird die andere linksdrehend sein, u. s. f.

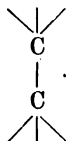
Hierdurch erklärt sich in sehr einfacher Weise die Existenz von isomeren Verbindungen, welche sich nur durch ihre optischen Eigenschaften von einander unterscheiden. Weiteres siehe bei Milchsäure.

2. Sind *zwei* Kohlenstoffatome mit je einer Affinität an einander gebunden, und dabei asymmetrisch, so können sich die sub 1. besprochenen Verhältnisse in mannigfacherer Form wiederholen (siehe bei „Weinsäure“).

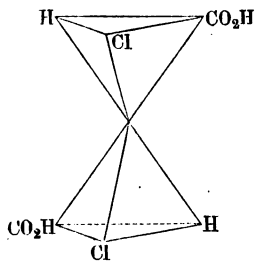
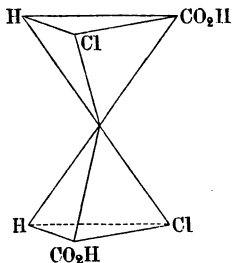
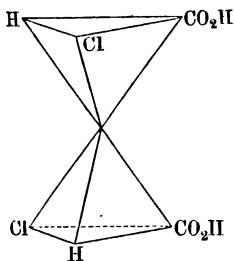
Zwei mit je einer Affinität verbundene Kohlenstoffatome werden räumlich folgendermaassen wiedergegeben:



, oder symbolisch:



Im Allgemeinen hat man in diesem Fall anzunehmen, dass die zwei Atome um ihre gemeinsame Achse unabhängig von einander rotiren können. Immerhin werden die an das eine Kohlenstoffatom gebundenen Atome auf die an das andere gebundenen nach Maassgabe ihrer gegenseitigen Anziehung eine orientirende Wirkung ausüben, zufolge deren eine sogenannte „begünstigte“ Stellung besonders häufig eingenommen werden wird. Seien die an die Kohlenstoffatome beiderseits gebundenen Gruppen H, Cl und CO_2H , wie dies bei Dichlorbernsteinsäure, $\text{CO}_2\text{H}-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CO}_2\text{H}$, der Fall ist, so werden bei gegebener Reihenfolge der Substituenten (abgesehen von Zwischenlagen) drei Configurationen möglich sein, nämlich:



aber bei der starken Anziehung zwischen Wasserstoff und Chlor wird die erste dieser Configurationen die begünstigte, die besonders häufig eingenommene sein.

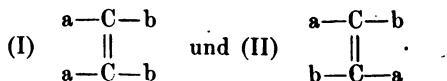
Möglicherweise können die richtenden Wirkungen der letztbesprochenen Anziehungskräfte in gewissen Fällen die freie Drehung geradezu aufheben (Auwers u. V. Meyer, B. 21, 784).

3. Sind zwei Kohlenstoffatome durch je zwei Affinitäten mit einander verbunden, d. h. sind die Tetraëder mit je einer Kante vereinigt, so besitzt das System keine freie Beweglichkeit mehr. Bindet jedes der Kohlenstoffatome dann zwei verschiedene Atome oder Atomgruppen, a und b, so können bei chemisch gleicher Bindung wiederum zwei Isomere durch die

ungleiche Vertheilung von a und b zu Stande kommen, entsprechend folgenden Gebilden:



oder abgekürzt:



In (I) befindet sich a zu a in „*correspondirender*“, „*plan-symmetrischer*“, in (II) hingegen in „*centrisch symmetrischer*“ oder „*axialsymmetrischer*“ Stellung.

Man kann sich sehr wohl vorstellen, dass die Gruppen (Atome) a und b sich im einen Fall stärker beeinflussen werden als im anderen, und dadurch auch grössere physicalische Verschiedenheiten veranlasst werden können.

Mittelst der dargelegten Anschauungsweise findet z. B. die interessante Isomerie der Fumar- und Maleinsäure (s. d.) eine einleuchtende Erklärung, und ihre Bedeutung wird durch den Umstand erhöht, dass sie zur Auffindung anderer Isomeriefälle bei ungesättigten Verbindungen (Chlorpropylen, Chlorkrotonsäure etc.) geführt hat.

Für die in diesem Abschnitt besprochene Art der Isomerie hat man auch die Bezeichnungen: „*geometrische Isomerie*“, „*Stereoisomerie*“, sowie „*Alloisomerie*“ eingeführt.

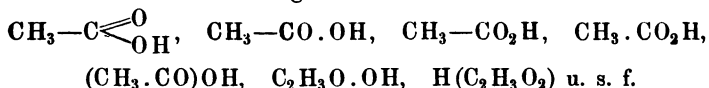
Umgekehrt sind aber auch zahlreiche Fälle bekannt geworden, in welchen man ein und derselben Substanz je nach ihren Reactionen mit gleicher Berechtigung zwei verschiedene Constitutionsformeln beilegen kann. Man hat derartige Formeln als „*tautomere*“ bezeichnet. Näheres siehe bei den „Cyanverbindungen, Abschnitt F.“.

Rationelle Formeln.

In der Schreibweise der Constitutionsformeln sind die verschiedenartigen Variationen und Abkürzungen zulässig, je nach den Beziehungen, die man in den Vordergrund stellen will. Es kommt auf die räumliche Anordnung auf dem Papier, etwa behufs symmetrischer Gestaltung der Formel, meist nicht an.

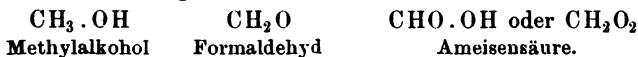
Eine abgekürzte Constitutionsformel, die immerhin noch mehr chemische Beziehungen andeutet als eine empirische Formel, heisst eine rationelle, z. B.: $C_2H_5.OH$, Alkohol; $(CH_3)_2O$, Methyläther.

Für die Essigsäure kann man statt der auf Seite 19 gegebenen Constitutionsformel die folgenden rationellen Formeln benutzen:



Homologie.

Durch Ersetzung von Wasserstoff im Methan gegen 1, 2, 3 oder 4 Atome Chlor entstehen die **Substitutionsproducte** desselben, CH_3Cl , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CCl_4 . In diesen kann das Halogen wieder gegen Sauerstoff (Cl gegen OH, 2 Cl gegen O, 3 Cl gegen O und OH) ausgetauscht werden. Man gelangt so zu den folgenden Verbindungen:



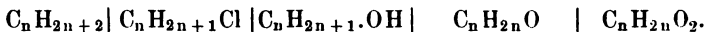
Ganz analoge Verbindungen leiten sich von dem dem Methan sehr ähnlichen Aethan, C_2H_6 (S. 17), ab, die jenen in den chemischen Eigenschaften jedesmal ganz analog sind, dabei von ihnen in der Zusammensetzung um je CH_2 differiren.

Dasselbe wiederholt sich bei Verbindungen mit drei und mehr Kohlenstoffatomen. So correspondiren dem Methan und Aethan ein Propan, C_3H_8 , Butan, C_4H_{10} u. s. f.; dem Methylalkohol und Aethylalkohol Propylalkohol, $C_3H_7.OH$ u. s. f.

Substanzen, welche eine solche Zusammensetzungsdifferenz von CH_2 oder einem Multiplum von CH_2 zeigen und einander im chemischen Verhalten sehr ähnlich sind, nennt man **homolog**, und ordnet sie in „**homologe Reihen**“ ein, z. B.:

CH_4	CH_3Cl	$CH_3.OH$	CH_2O	CH_2O_2
Methan	Chlormethyl	Methylalkohol	Formaldehyd	Ameisensäure
C_2H_6	C_2H_5Cl	$C_2H_5.OH$	C_2H_4O	$C_2H_4O_2$
Aethan	Chloräthyl	Aethylalkohol	Acetaldehyd	Essigsäure
C_3H_8	C_3H_7Cl	$C_3H_7.OH$	C_3H_6O	$C_3H_6O_2$
Propan	Chlorpropyl	Propylalkohol	Propionaldehyd	Propionsäure
C_4H_{10}	C_4H_9Cl	$C_4H_9.OH$	C_4H_8O	$C_4H_8O_2$
Butan	Chlorbutyl	Butylalkohol	Butyraldehyd	Buttersäure.

Allgemein kann man also für diese Reihen folgende Formeln geben:



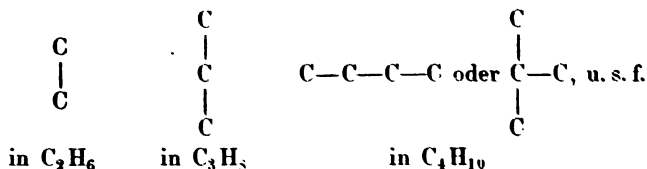
Die Homologie ist ein höchst wichtiges Hilfsmittel beim Studium der organischen Chemie, da die zu einer homologen Reihe gehörenden Verbindungen fast stets völlig *analoge Eigenschaften* zeigen, und so das Studium eines einzigen Gliedes oft für die ganze Reihe ausreichend ist.

In physicalischer Beziehung beobachtet man mit steigender Kohlenstoffatomzahl eine Abnahme der Flüchtigkeit und Zunahme der Tendenz, flüssig resp. fest zu werden. So z. B. ist $C_3 H_8$ noch gasförmig, $C_5 H_{12}$ bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, $C_{10} H_{22}$ noch flüssig, aber schon von ziemlich hohem Siedepunkte (173°); $C_{20} H_{42}$ fest; letzteres siedet erst über 300° . Desgleichen ist die Ameisensäure flüssig, die entsprechende Säure mit 16 Kohlenstoffatomen fest; erstere siedet bei 99° , letztere über 300° .

Die Homologie hat ihre tiefere Ursache. Sämmtliche Homologen des Methans, CH_4 , enthalten das Maximum von Wasserstoffatomen, welche von der betreffenden Anzahl von Kohlenstoffatomen überhaupt aufgenommen werden können. Es sind dies $2n + 2$ Wasserstoffatome auf n Kohlenstoffatome.

Wie man nun das Aethan aus dem Methan durch Ersatz von Wasserstoff gegen die einwerthige Gruppe CH_3 ableiten kann, so dass die Zusammensetzungsdifferenz CH_2 als Folge der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs erscheint, so leiten sich alle höheren Kohlenwasserstoffe dieser Reihe aus den kohlenstoffärmeren durch fortgesetzten Austausch von H gegen CH_3 ab, so dass die Formel aller höheren Homologen wird: $CH_4 + (n-1) \cdot CH_2$, d. i. $C_n H_{2n+2}$. Die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs ist also überhaupt offenbar die Ursache der Homologie.

Der Zusammenhang der Kohlenstoffatome muss dabei durch sie selbst bedingt sein, da der Wasserstoff als ein einwerthiges Element denselben nicht bewirken kann. Die Kohlenstoffatome sind daher in allen höheren Kohlenwasserstoffen gleichsam kettenförmig mit einander verbunden (S. 20), wie folgende graphische Darstellungen zeigen:



In der Art der Verbindung der Kohlenstoffatome können verschiedene Fälle eintreten (Isomerien). Siehe Kohlenwasserstoffe der Methanreihe.

Gesetz der paaren Atomzahlen.

Die Anzahl der Wasserstoffatome in obigen Kohlenwasserstoffen ist stets durch zwei theilbar. Werden dieselben also auch theilweise gegen andere Elemente ersetzt, so muss doch die Summe der unpaarwerthigen Elemente (Cl, N, P) und der restirenden Wasserstoffatome zusammen zufolge der Aequivalenzverhältnisse eine gerade Zahl bleiben.

Radicale.

Der Begriff der Radicale hat sich im Laufe der Entwicklung der chemischen Theorien mehrfach geändert. Man bezeichnete als solche nach *Liebig* in freier Form existenzfähige Atomgruppen, welche die Rolle von Elementen spielen, sich wie diese mit Elementen und unter einander vereinigen können und von einer Verbindung durch Austausch in andere übertragen lassen.

Später liess man die Forderung, dass solche Radicale in freier Form existenzfähig sein müssten, fallen und bezeichnete sogar als Radicale häufig kurzweg die „bei gewissen Zersetzungen gerade unangegriffen bleibenden Reste“.

Man pflegt jedoch jetzt nur diejenigen Atomgruppen als Radicale zu bezeichnen, welche in einer grösseren Anzahl sich von einander ableitender Verbindungen wiederkehren und in denselben gewissermaassen die Rolle eines einfachen Elementes spielen, z. B. CH_3 , Methyl, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, Acetyl, wobei die Frage nach ihrer Existenzfähigkeit in isolirtem Zustande nicht weiter in Betracht kommt. Das Radical Methyl ist z. B. nicht in freier Form bekannt; da, wo man seine Bildung erwarten sollte, entsteht nach S. 17 das Aethan, CH_3-CH_3 (Dimethyl).

Solche Radicale können ein-, zwei-, drei- etc. -werthig sein, je nach der Anzahl einwerthiger Atome, welche sie zu

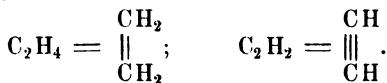
ersetzen im Stande sind oder mit denen zusammen sie eine gesättigte Verbindung bilden; z. B. $(C_2H_4)''$; „Aethylen“, zweiwerthig; $(C_3H_5)'''$, „Glyceryl“, dreiwerthig; desgleichen $(CH)'''$, „Methin“ oder „Methenyl“, dreiwerthig u. s. f.

Die einwerthigen Reste C_nH_{2n+1} , Methyl, Aethyl, etc., welche die Radicale der einwerthigen Alkohole $C_nH_{2n+1}.OH$ sind, werden vielfach als *Alkyle*, die zweiwerthigen Reste C_nH_{2n} als *Alkylene* bezeichnet.

Eintheilung der Kohlenwasserstoffe etc.

Die vorhin abgeleiteten Kohlenwasserstoffe etc. nennt man gesättigte Verbindungen, da sie sich nicht weiter mit Wasserstoff vereinigen können. Ausser ihnen giebt es aber auch wasserstoffärmere oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe etc., z. B. C_2H_4 , Aethylen, C_2H_2 , Acetylen, welchen wieder homologe Reihen entsprechen.

Man erklärt, wie später darzulegen, die Constitution derselben bei offener Kohlenstoffkette durch Annahme einer mehrfachen Bindung zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen, z. B.:



Aus diesen verschiedenen Kohlenwasserstoffen als Muttersubstanzen leiten sich durch Austausch von Wasserstoff gegen Halogen, Sauerstoff, Stickstoff etc. die verschiedensten Verbindungen: Substitutionsproducte, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren etc. (s. S. 25) ab.

Zu einer anderen Classe von Kohlenwasserstoffen gehört das (besonders wichtige) Benzol, C_6H_6 , welches acht Wasserstoffatome weniger enthält als Hexan, C_6H_{14} . Ueber seine Constitution hat man sich die Vorstellung gebildet, dass in ihm eine in sich zurücklaufende, d. h. geschlossene ringförmige Kette von sechs Kohlenstoffatomen vorhanden sei (s. Benzolderivate). Von diesem Benzol leiten sich wieder eine sehr grosse Reihe der verschiedensten homologen und analogen Kohlenwasserstoffe, und auch Substitutionsproducte, Alkohole, Aldehyde, Säuren und sonstige Derivate ab. Das Benzol ist somit in ähnlicher Weise Muttersubstanz für eine grosse Anzahl organischer Substanzen, wie das Methan.

Ein Gleiches wie für das Benzol gilt für eine ganze Anzahl von Substanzen, deren chemische Natur dadurch charakterisirt ist, dass sie eine geschlossene (ringförmige) Atomkette enthalten. Es sind dies das

a) Trimethylen, C_3H_6 , Tetramethylen, C_4H_8 , Pentamethylen, C_5H_{10} ; von stickstoffhaltigen Verbindungen das

b) Pyridin, C_5H_5N ,

eine stark basische, aber dem Benzol in vielen Beziehungen sehr ähnliche Substanz; ferner das

c) Furfuran, C_4H_4O , Pyrrol, C_4H_5N , Thiophen, C_4H_4S ,
 Pyrazol, $C_3H_4N_2$, Thiazol, C_3H_3NS , u. s. f.

Einige letzterer Verbindungen sind dem Benzol, andere dem Pyridin täuschend ähnlich, übrigens theilweise nur in Form von Derivaten bekannt. Sie alle sind, ähnlich wie das Benzol, Mutter-substanzen für oft grosse Reihen von Abkömmlingen.

Die seither übliche Eintheilung der organischen Verbindungen ist die folgende:

1. Methanderivate oder Fettkörper, *aliphatische Verbindungen* ($\nu\acute{o}\nu \alpha\lambda\iota\phi\eta$ = Fett, so genannt, weil die Fette und manche aus ihnen erhältliche Verbindungen hierhin gehören). Diese Classe umfasst alle Kohlenstoffverbindungen mit offenen Ketten.

2. Benzolderivate oder aromatische Verbindungen. Unter Beibehaltung dieser Abtheilungen sollen die oben sub a) und c) bezeichneten Verbindungen zu Schluss der Abtheilung 1. behandelt werden, da sie gewissermaassen den Uebergang von den fetten zu den aromatischen bilden, während das Pyridin und seine Derivate aus didactischen Gründen erst im Anschluss an die Benzolderivate behandelt werden sollen.

Physicalische Eigenschaften der organischen Verbindungen.

Die physicalischen Eigenschaften der organischen Verbindungen besitzen für ihre Charakterisirung oft grosse Wichtigkeit. Sie weisen häufig mehr oder weniger gesetzmässige Beziehungen zur Zusammensetzung und Constitution der Körper auf.

Einige bezügliche Bemerkungen mögen hier eine Stelle finden.

Farbe.

Die meisten organischen Verbindungen sind farblos; die jodhaltigen Verbindungen (z. B. CJ_4) zuweilen (roth, gelb) gefärbt, Nitroverbindungen sind häufig gelb oder roth. Manche Stoffe werden durch den Eintritt der salzbildenden Gruppen NH_2 oder OH zu Farbstoffen oder deren Leukoverbindungen, z. B. Triphenylcarbinol, Thiodiphenylamin, Azobenzol (siehe diese); man nennt jene „Chromogene“ (vgl. Witt, B. 9, 522).

Löslichkeit.

Die Kohlenwasserstoffe und ihre Substitutionsproducte sind in Wasser wenig oder gar nicht löslich. Von den Alkoholen lösen sich die Anfangsglieder der jedesmaligen homologen Reihen meist leicht in Wasser (Methyl-, Aethylalkohol, Glycerin), die höheren Homologen werden bald schwer löslich und unlöslich. Höherwerthige Alkohole (Mannit) lösen sich leicht in Wasser; dagegen sind sie im Gegensatz zu den einwerthigen meist in Aether unlöslich. Aldehyde, Ketone, Säuren verhalten sich den Alkoholen ähnlich. — Die Benzolderivate sind in der Regel in Wasser (und Alkohol) weniger löslich wie die entsprechenden Fettkörper.

In Alkohol lösen sich die meisten organischen Verbindungen, in Aether die grosse Mehrzahl.

Specifisches Gewicht und Molecularvolum.

Die specifischen Gewichte isomerer Verbindungen sind verschieden. Diejenigen der normalen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} , beim Schmelzpunkt bestimmt, nähern sich, mit steigendem Kohlenstoffgehalte wachsend, einer bestimmten Grenze (etwa 0,78), die schon bei $C_{16}H_{34}$ fast erreicht ist (s. Paraffine).

Die specifischen Gewichte der normalen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} und C_nH_{2n-2} nähern sich (von C_{12} an) gleichfalls, aber abwärts steigend und langsamer, dieser Grenze ($C_{18}H_{36}$ und $C_{18}H_{34}$, spec. Gew. 0,791 und 0,802). Die specifischen Gewichte der einbasischen fetten Säuren, anfangs grösser als 1, sinken wiederum mit wachsendem Kohlenstoffgehalt und nähern sich auch jenem Grenzwerte, nur in weit langsamerem Maasse als die Kohlenwasserstoffe.

Das Molecularvolum ist der Quotient aus Moleculargewicht und specifischem Gewicht.

Durch Vergleich der Molecularvolumen von Flüssigkeiten unter gleichartigen Verhältnissen, nämlich bei ihren Siedetemperaturen, beobachtete *H. Kopp* schon vor längerer Zeit (Ann. 46, 212; 92, 1; 94, 269; 96, 171 etc.) an dem damals vorhandenen Material gewisse annähernd gültige Gesetzmässigkeiten, die sich in den Satz zusammenfassen liessen, dass das Molecularvolumen einer Verbindung gleich der Summe der Atomvolumen der einzelnen sie zusammensetzenden Elemente sei. So fand sich in homologen Reihen ein Zuwachs von etwa 22 für jedes CH_2 , und in ähnlicher Weise schien es möglich, aus dem Molecularvolumen der Verbindungen das Atomvolumen der einzelnen sie zusammensetzenden Elemente abzuleiten. Für Kohlenstoff ergab sich dasselbe zu 11, für Wasserstoff zu 5,5. Für die mehrwerthigen Elemente, speciell für Sauerstoff und Stickstoff, berechneten sich aus den verschiedenen Verbindungen derselben verschiedene Werthe, und zwar schienen dieselben von der Art der Bindung dieser Elemente abzuhängen, derart, dass z. B. der doppelt an Kohlenstoff gebundene Sauerstoff mit dem Volumen 12,2, der einfach an Kohlenstoff gebundene mit dem Volumen 7,8 in die Verbindungen eintrete.

Nach neueren Untersuchungen, welche sich über ein durch neue Entdeckungen beträchtlich vergrössertes Material erstrecken, haben die aufgestellten Gesetzmässigkeiten nur annähernd Gültigkeit. So haben isomere Körper kein gleiches, sondern ein etwas verschiedenes Molecularvolumen. Bei ungesättigten Verbindungen scheint jede doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen das Molecularvolumen zu erhöhen. Verbindungen mit ringförmiger Kohlenstoffbindung (S. 20) haben ein erheblich geringeres Molecularvolumen als die isomeren Verbindungen mit offener Kette und einer doppelten Kohlenstoffbindung (*Horstmann*, B. 20, 766). Aber selbst bei gleichartiger Bindung der Atome haben isomere Körper verschiedenes Molecularvolumen, z. B. Aethylenchlorid und Aethylidenchlorid (*Städel*), deren Molecularvolumen sich um 4 Proc. ihres Werthes unterscheiden.

Es geht daraus hervor, dass die Molecularvolumen organischer Verbindungen anscheinend von zweierlei Einflüssen bedingt sind: der eine ist „additiver“ Natur: die Atomvolumen addiren sich entsprechend den von *Kopp* gegebenen Gesetzmässigkeiten, der andere ist „constitutiver“ Natur: es wird eine Verschiedenheit der Raumerfüllung durch die Art der chemischen Bindung der verschiedenen Elemente verursacht.

Man vergl. *Thorpe*, Ch. Soc. J. 37 (1880), 141 ff.; *Lossen* und seine Schüler, Ann. 211; 214; 221; 233; *Schiff*, Ann. 220; *Städel*, B. 15, 2559; *Horstmann*, B. 19, 1579; *Kopp*, Ann. 250, 1 und Andere.

Siedepunktsgesetzmässigkeiten.

1. Bei homologen Verbindungen steigt der Siedepunkt mit wachsendem Moleculargewichte, und zwar bei analoger Constitution für jedes CH_2 um eine anfangs constante (19 bis 20° in der Reihe des Methylalkohols und der Ameisensäure, 30° in der Reihe der im Kerne methylylirten Benzole), später mit steigendem Kohlenstoffgehalte abnehmende Grösse (s. Methanreihe).

2. Die einander entsprechenden normalen Kohlenwasserstoffe der Reihen $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, C_nH_{2n} und $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ haben nah benachbarte Siedepunkte (z. B. $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ $181,5^\circ$, $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ 179° , $\text{C}_{18}\text{H}_{34}$ 184°).

3. Bei isomeren Verbindungen hat in der Fettreihe die normale Verbindung den höchsten Siedepunkt; je mehr die Kohlenstoffkette verzweigt ist, desto niedriger ist der Siedepunkt (siehe Kohlenwasserstoffe C_5H_{12} und Säuren $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$).

4. Eintritt von Halogen erhöht meist den Siedepunkt beträchtlich, der des ersten Chloratoms z. B. um etwa 60° , jener der folgenden weniger stark (s. z. B. gechlorte Methane oder Essigsäuren).

5. Vergleicht man hydroxylhaltige Verbindungen mit denjenigen Substanzen, von welchen sie sich ableiten, so beobachtet man, dass durch den Eintritt des Hydroxyls eine beträchtliche Erhöhung des Siedepunktes bewirkt wird, und dass eine Fähigkeit der Muttersubstanz, unzersetzt zu destilliren, der hydroxylirten Verbindung häufig fehlt. So ist die Propionssäure flüchtig, aber die Milchsäure (Oxypropionsäure) nicht.

6. Der Siedepunkt der Aether (s. d.) liegt beträchtlich niedriger als derjenige der isomeren Alkohole (Aethyläther, Siedepunkt 35° , und Butylalkohol, Siedepunkt 117°), oder selbst als derjenige der correspondirenden Alkohole (Aethylalkohol, Siedepunkt 78°). Aehnliches zeigt sich für die aus den Alkoholen durch Austausch von Hydroxyl gegen SH oder NH_2 erhaltenen Verbindungen (Mercaptan, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SH}$, Siedepunkt 36° ; Aethylamin, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$, Siedepunkt 18°); ferner für die Glycole und ihre inneren Aether (Glycol, Siedepunkt 197° , Aethylenoxyd, Siedepunkt 13°).

7. Aromatische Ortho-Biderivate sind leichter flüchtig wie die isomeren Para-Derivate u. s. f.

Fractionirte Destillation.

Die Trennung von zwei Substanzen, welche ungleiche Siedepunkte besitzen, durch Destillation ist nur dann leicht ausführ-

bar, wenn die Siedepunkte sehr verschieden sind. Liegen sie aber nur wenig, z. B. um 10 bis 30°, aus einander, so ist beim Siedepunkte der niedriger siedenden Flüssigkeit die Dampftension der höher siedenden bereits so beträchtlich, dass dieselbe mit der ersteren theilweise überdestillirt. Daher beobachtet man in solchen Fällen ein continuirliches Steigen des Thermometers ohne Stationärwerden bei bestimmtem Siedepunkte und eine allmälige (nicht sprungweise) Veränderung der Zusammensetzung des Destillates.

Man muss in solchen Fällen „fractionirt“ destilliren, d. h. das Destillat nach Maassgabe der Zunahme des Siedepunktes in einzelne, gesondert aufzufangende Fractionen (z. B. von 5 zu 5°) theilen und jede derselben nachher für sich wieder destilliren, indem man das gleiche Verfahren wiederholt und Zusammengehöriges auch wieder in gleicher Fraction sammelt. Dieses Verfahren ist zu wiederholen, bis die mittleren Fractionen durch die Operation sich zerlegt haben in den niedriger und den höher siedenden Bestandtheil, d. h. bis die Trennung der letzteren erreicht ist.

Zur Erleichterung der Operation benutzt man Vorrichtungen, durch welche ein partielles Condensiren des Dampfes bewirkt wird, wobei vorzugsweise der Dampf der höher siedenden Flüssigkeit sich verdichtet (Fractionirauufsätze von *Wurtz*, *Linnemann*, *Glinsky*, *Henninger*, *Le Bel*, *Hempel*, *Warren*). Im Grossen sind auf entsprechendem Principe beruhende Apparate „Colonnenapparate“, „Dephlegmatoren“, zur Trennung der Benzolkohlenwasserstoffe und zur Reinigung des Alkohols in Anwendung.

Selbst bei Flüssigkeiten, deren Siedepunkte relativ weit aus einander liegen, können Verhältnisse eintreten, welche eine Trennung durch fractionirte Destillation sehr erschweren oder unmöglich machen. Als Beispiel für letzteren Fall sei erwähnt, dass ein Gemenge von 2 Vol. Wasser und 3 Vol. Amylalkohol (Siedepunkt 135°) constant bei 96°, ein solches von Schwefelkohlenstoff und Wasser bei 43° siedet.

Wenn zwei Substanzen, welche sich nicht mischen oder bei der Mischung ihre Dampfspannungen nicht ändern, zusammen destilliren, so verhalten sich die übergelassenen Mengen für jeden Bestandtheil, wie die Producte aus den Dampftensionen bei der Siedetemperatur der Mischung und den Dampfdrücken ($G : g = MP : m p$, wobei m das Moleculargewicht, g das Gewicht im Destillate, p die Dampfspannung bei der Siedetemperatur der Mischung für die eine, M , G , P die entsprechenden Grössen für die andere Verbindung ausdrücken). (Gesetz von *Wanklyn*, bestätigt von *Berthelot* und *Thorpe*.) Da bei Gasen und

Dämpfen das Moleculargewicht dem specifischen Gewichte proportional ist, so kann man nach jener Gesetzmässigkeit aus den beobachteten Mengenverhältnissen, in welchen zwei Substanzen überdestilliren, das Moleculargewicht eines Körpers berechnen, wenn das Moleculargewicht des anderen (z. B. Wasser) bekannt ist (*Naumann*).

Schmelzpunktsregelmässigkeiten.

1. In homologen Reihen beobachtet man mehrfach, dass der Schmelzpunkt der auf einander folgenden Glieder derartig abwechselnd steigt und fällt, dass die Glieder der Reihe mit unpaarer Kohlenstoffatomzahl einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen, als die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Glieder, während die Schmelzpunkte der Verbindungen sowohl mit unpaarer wie mit paarer Kohlenstoffatomzahl, für sich betrachtet, regelmässig steigen (Reihe der Ameisensäure) oder auch zum Theil fallen (Reihe der Bernsteinsäure).

2. Unter den isomeren Biderivaten des Benzols haben die *p*-Verbindungen den höchsten Schmelzpunkt und sind oft fest, während die *m*- und *o*-Verbindungen noch flüssig sind. Die Verlängerung der Seitenketten bewirkt eine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

3. Bei Säureestern haben häufig die Methylester einen höheren Schmelzpunkt wie die Äthylester, und diese wieder einen höheren wie die Propylester etc. (z. B. Oxalsäure-methylester fest; -äthylester flüssig).

4. Der Schmelzpunkt eines Gemisches zweier Substanzen ändert sich mit der Zusammensetzung derselben derart, dass bei einer bestimmten Zusammensetzung ein Minimum des Schmelzpunktes erreicht wird, welches niedriger liegt als der Schmelzpunkt des niedrigst schmelzenden Bestandtheiles. Als Beispiele seien erwähnt ein Gemisch der Stearin- und Palmitinsäure, welches früher wegen des niedrigen Schmelzpunktes für eine besondere Säure („Margarinsäure“) gehalten wurde; oder von *p*- und *m*-Oxybenzoësäure, Sm.-P. 210 und 290°, deren Gemisch (zu gleichen Theilen) bei 143 bis 152° schmilzt.

Schon sehr geringe Beimengungen sind häufig im Stande, den Schmelzpunkt einer Verbindung erheblich herabzudrücken. Die Constanz des Schmelzpunktes einer Substanz bei wiederholtem Umkrystallisiren bietet daher ein werthvolles Kriterium für ihre Reinheit.

Electrisches Verhalten.

Die electrische Leitfähigkeit organischer Säuren in Lösung bei progressiver Verdünnung bietet nach *Ostwald* ein Mittel, die Stärke

(Affinitätsgrösse) dieser (wie auch unorganischer) Säuren zu ermitteln. Näheres siehe in *Ostwald's „Grundriss der allgemeinen Chemie“*, Leipzig 1889.

Neutralisationswärme.

Der Wärmewerth der Neutralisation organischer Säuren durch Natronlauge in wässriger Lösung ist für die organischen Carbonsäuren (solche, welche Carboxyl enthalten), sofern ihre Salze durch Wasser nicht zersetzt werden, ein annähernd gleicher (in der Regel etwas grösser als 12000 Cal.). Phenole geben einen nur etwa halb so grossen Wärmewerth, während letzterer für gewöhnliche Alkohole unter denselben Bedingungen nur verschwindend klein ist. Diese Verhältnisse können benutzt werden zur Erkennung der Function des Hydroxyls in einer zu untersuchenden Verbindung. Der Eintritt negativer Radicale (wie NO_2) in ein Phenol, durch welches es zu einer wirklichen Säure wird, ist auch von einer Erhöhung der Neutralisationswärme begleitet (*Berthelot*).

Verbrennungswärme und Bildungswärme.

Beim Vergleiche der Verbrennungswärmen, auf je ein Molecül Substanz bezogen, beobachtet man gleichfalls gewisse Regelmässigkeiten. So z. B. steigt die Molecularverbrennungswärme in den meisten homologen Reihen für jedes Kohlenstoffatom um 1500 bis 1600 Cal.

Bei isomeren Verbindungen ist die Verbrennungswärme gleich, wenn ihre chemische Natur eine gleichartige ist, z. B. bei Essigsäuremethylester und Ameisensäureäthylester; hingegen verschieden, wenn die Constitution verschieden ist; z. B. ist die des Acetons grösser als die des Allylalkohols, die des Dipropargyls beträchtlich höher als die des Benzols.

Aus der Verbrennungswärme berechnet sich die Bildungswärme einer Substanz. Dieselbe scheint mit der Constitution in nahem Zusammenhang stehen, doch sind die bezüglichlichen Gesetzmässigkeiten bisher noch nicht klar gestellt. Vergl. *Thomsen*, Thermochemische Untersuchungen, Bd. 4, Leipzig, und *Brühl*, J. pr. Ch. 35, 181, 209.

Optisches Verhalten.

I. Brechungsvermögen.

Als *Molecularrefraction* bezeichnet man den Ausdruck $\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) \frac{P}{d}$ (n = Brechungsindex, P = Moleculargewicht, d = Dichte), welcher von der Temperatur nahezu unabhängig ist. Dieser Werth verändert sich bei gleichartigen Zusammensetzungsänderungen um annähernd gleich grosse Beträge. Er ist fast gleich bei stellungsisomeren Körpern, wie Propyl- und Isopropylalkohol, ungleich bei sättigungsisomeren, wie Aceton und Allylalkohol. Die Molecularrefraction einer Verbindung

ist annähernd gleich der Summe der elementaren Atomrefractionen. Die einwerthigen Elemente besitzen constante Atomrefractionen, bei den mehrwerthigen, wie Kohlenstoff oder Sauerstoff, hängt die Atomrefraction von der Bindungsweise ab und wird durch sogenannte doppelte oder dreifache Bindung (s. d.) um fast constante Beträge erhöht. Hierdurch ist es möglich, aus der gemessenen Molecularrefraction einer Verbindung auf ihre Constitution zu schliessen. Man erfährt z. B. auf diesem Wege mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit, ob in einem ungesättigten Körper, C_xH_y , doppelte oder ringförmige Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen vorkommen und wie viele jeder Art. (Brühl, Ann. 200, 139; 203, 1, 255, 363; 211, 121, 371; 235, 1; Zeitschrift physik. Chem. 1, 307.)

II. Verhalten gegen polarisirtes Licht (Circularpolarisation).

(Vgl. Landolt, „Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen“, Braunschweig, Vieweg.)

Viele organische Verbindungen drehen die Polarisationsebene des Lichtes; einzelne nur in fester Form, nicht in gelöster oder geschmolzener, weshalb diese Fähigkeit nur durch ihre krystallinische Structur bedingt ist (z. B. Benzil, $C_{14}H_{10}O_2$); wieder einzelne (Strychninsulfat) in fester und gelöster, die meisten aber nur in flüssiger resp. gelöster Form (Weinsäure, Rohrzucker etc.). Terpentingöl und Campher behalten diese Fähigkeit auch im Gaszustande, sie ist folglich bei ihnen wie bei den Flüssigkeiten auf die Anordnung der Atome, nicht auf die der Molecüle, zurückzuführen.

Die Drehung der Polarisationsebene ist 1) proportional der durchlaufenen Schicht l und 2) dem Procentgehalt p der Lösung. Reducirt man den beobachteten Ablenkungswinkel α auf die Länge eines Decimeters durchlaufener Schicht und auf ein Gramm activer Substanz in 1 ccm Lösung ($= p/100 \cdot d$, wobei d = specifisches Gewicht der Lösung), so erhält man das „specifische Drehungsvermögen“ der Substanz:

$$[\alpha] = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot p \cdot d}.$$

Dieses specifische Drehungsvermögen ist für jede Substanz in einer Lösung von gegebenem Lösungsmittel, Gehalt und Wärmegrad constant und charakteristisch, nach rechts (+) oder links (—) gerichtet. Es nimmt mit steigender Temperatur in

der Regel ab, mit wachsender Verdünnung zu. Ferner ist es unter anderen auch von der Art des Lösungsmittels abhängig.

So drehen Asparagin und Asparaginsäure in alkalischer Lösung nach links, in saurer nach rechts. Rechtsweinsäure dreht mit zunehmender Concentration der Lösung stets weniger nach rechts, und bei 100 Proc., d. h. in geschmolzener Form, zeigt sie Linksdrehung.

Durch rechnungsmässige Eliminirung des Einflusses des Lösungsmittels (*Landolt*) gelangt man zur „wahren specifischen Rotation“. Diese wird meist für gelbes Natriumlicht (*Fraunhofer'sche D-linie*) angegeben und als $[\alpha]_D$ bezeichnet.

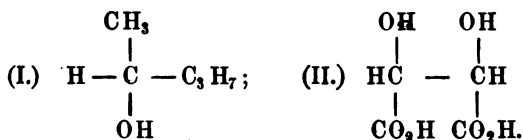
Die Erscheinungen in optischer Beziehung erleiden zuweilen eine Complication durch Auftreten der sogen. „Birotaion“ (siehe Traubenzucker und Milchsucker).

Viele hierhin gehörige Verbindungen kommen in optisch verschiedenen Modificationen vor. Z. B. kennt man eine rechtsdrehende und eine ebenso stark linksdrehende Weinsäure, durch deren Vereinigung eine inactive Weinsäure (Traubensäure) entsteht (*Pasteur* 1848). Letztere ist in die activen Modificationen spaltbar, zum Unterschiede von einer anderen nicht spaltbaren inactiven Weinsäure. Aehnlich liegen die Verhältnisse bei der Aepfelsäure. Bei wieder anderen Verbindungen sind bis jetzt nur einzelne dieser Modificationen nachgewiesen. Werden die in der Natur vorkommenden activen Verbindungen künstlich im Laboratorium dargestellt, so sind sie fast stets inactiv, aber diese inactiven Modificationen können häufig in active übergeführt oder gespalten werden, z. B. inactive Weinsäure in gewöhnliche durch Erhitzen mit Wasser auf 170°. Solche Ueberführung resp. Spaltung kann auch zuweilen durch Krystallisation von Salzen der Säuren (der Cinchoninsalze, bei Traubensäure des Na-NH₄-Doppelsalzes) bewirkt werden, sowie durch Aussaat gewisser Pilze (zumal von *Penicillium glaucum*, oder von *Schizomyceten*). Die Wirkung der letzteren erklärt sich daraus, dass sie die eine active Modification stärker zerstören wie die andere. Ueber das charakteristische Auftreten hemiädrischer Flächen an solchen Salzen siehe bei Weinsäure.

Solche optisch verschiedenen Modificationen können auch in chemischer Beziehung kleine Verschiedenheiten zeigen.

Nach *Le Bel* und *van't Hoff* ist die optische Activität durch die Anwesenheit eines oder mehrerer „asymmetrischen Kohlen-

stoffatome", S. 22, bedingt, d. h. also solcher, welche mit ihren vier Affinitäten vier verschiedene Elemente oder Gruppen gebunden halten, wie z. B. activer Amylalkohol (I.) und Weinsäure (II.) (der erste enthält ein, letztere zwei solche asymmetrische Kohlenstoffatome):



Es ist bereits auf Seite 22 besprochen worden, wie das Vorhandensein von asymmetrischen Kohlenstoffatomen zur Erklärung solcher optisch verschiedenen Modificationen führt. Sei die in den Tetraëderzeichnungen auf Seite 22 mit *A* bezeichnete Ecke die mit Wasserstoff besetzte, während *B*, *C* und *D* der Reihe nach die Gruppen CH_3 , C_3H_7 und OH bedeuten, so sieht man leicht ein, dass, wenn die Aufeinanderfolge dieser Gruppen im Sinne des Zeigers einer Uhr etwa die Ursache der Rechtsdrehung ist, die entgegengesetzte Reihenfolge eine gleich starke Linksdrehung bewirken muss.

Thatsächlich enthalten alle optisch activen Substanzen asymmetrische Kohlenstoffatome.

Nicht aber sind umgekehrt alle Verbindungen optisch activ, welche Kohlenstoffatome der genannten Art enthalten, erstens darum, weil die Activität überhaupt von der Natur der Gruppen *B*, *C*, *D*, Seite 22, bedingt sein kann, und zweitens, weil im Allgemeinen in einer Verbindung, falls ihre Molecüle activ sind, ebenso viele rechts- wie linksdrehende Molecüle vorhanden sein werden, deren Wirkung sich aufheben wird.

Weiteres siehe bei „Weinsäure“.

SPECIELLER THEIL.

1. Classe: Methanderivate.

I. Kohlenwasserstoffe.

A. Gesättigte oder Grenzkohlenwasserstoffe $C_n H_{2n+2}$.

U e b e r s i c h t :

		Sm.-P.	S.-P.			Sm.-P.	S.-P.
$C H_4$	Methan . .	— 186°	— 164°	$C_{16} H_{34}$	Hexadecan .	+ 18°	288°
$C_2 H_6$	Aethan . .		Gas	$C_{17} H_{36}$	Heptadecan	+ 23°	303°
$C_3 H_8$	Propan . .		— 17°	$C_{18} H_{38}$	Octadecan .	+ 28°	317°
	Butane:			$C_{19} H_{40}$	Nonadecan .	+ 32°	330°
$C_4 H_{10}$	1. Normalb.		+ 1°	$C_{20} H_{42}$	Eicosan . .	+ 37°	{ 205° ²⁾
	2. Isobutan		— 17°	$C_{21} H_{44}$	Heneicosan .	+ 40°	{ 215°
	Pentane:			$C_{22} H_{46}$	Docosan . .	+ 44°	{ 225°
$C_5 H_{12}$	1. Normalp.		+ 38°	$C_{23} H_{48}$	Tricosan . .	+ 48°	{ 234°
	2. Isopentan		+ 30°	$C_{24} H_{50}$	Tetracosan .	51°	{ 243°
	3. Tertiärp.	— 20°	+ 9°	—	—	—	—
$C_6 H_{14}$	Hexane . .		71° ¹⁾	$C_{27} H_{56}$	Heptacosan	60°	{ 270°
$C_7 H_{16}$	Heptane . .		98°	—	—	—	—
$C_8 H_{18}$	Octane . .		124°	$C_{31} H_{64}$	Hentria-		
$C_9 H_{20}$	Nonane . .	— 51°	150°	contan . .	68°	{ 302°	
$C_{10} H_{22}$	Decane . .	— 32°	173°	$C_{32} H_{66}$	Dicetyl . .	70°	{ 310°
$C_{11} H_{24}$	Undecan . .	— 26°	195°	—	—	—	—
$C_{12} H_{26}$	Dodecan . .	— 12°	214°	$C_{35} H_{72}$	Pentatria-	75°	{ 331°
$C_{13} H_{28}$	Tridecan . .	— 6°	234°	contan . .	—	—	—
$C_{14} H_{30}$	Tetradecan .	+ 5°	253°	—	—	—	—
$C_{15} H_{32}$	Pentadecan .	+ 10°	271°	$C_{60} H_{122}$	Hexacontan	101°	—

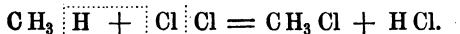
1) Alle beigefügten Zahlenangaben von Hexan an beziehen sich auf die normalen (s. u.) Kohlenwasserstoffe.

2) { bedeutet Siedepunkt unter 15 mm Druck.

Die Anfangsglieder der Reihe bis etwa zu jenen mit vier Kohlenstoffatomen sind Gase, die sich mit zunehmender Kohlenstoffatomzahl stets leichter condensiren lassen. Die folgenden Glieder sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig; ihr Siedepunkt steigt mit wachsender Kohlenstoffatomzahl. Die höheren Homologen sind von etwa $C_{16}H_{34}$ (Sm.-P. $+ 18^0$) an bei gewöhnlicher Temperatur fest; sie sieden schliesslich nur noch im luftverdünnten Raume unzersetzt und bei sehr hoher Temperatur, während sich der Schmelzpunkt langsam bis auf schliesslich etwa 100^0 erhöht. In Wasser sind die Methanhomologen fast oder ganz unlöslich; in Alkohol sind die gasförmigen ein wenig, die flüssigen leicht, die festen allmähig immer schwerer löslich. Ihre specifischen Gewichte beim Schmelzpunkte steigen bei wachsender Kohlenstoffatomzahl von 0,4 an aufwärts und nähern sich einem Grenzwerte von etwa 0,78. Derselbe ist von $C_{11}H_{24}$ an schon fast erreicht, so dass für die höheren Glieder das Gesetz gilt: Die Molecularvolumina sind proportional den Moleculargewichten (*Krafft*).

Sie sind in keiner Weise fähig, Wasserstoff oder Halogen zu binden (s. S. 26); Brom oder Schwefelsäure absorbiren sie nicht. Man bezeichnet sie daher als gesättigte Kohlenwasserstoffe oder Grenzkohlenwasserstoffe. Auch rauchende Salpetersäure wirkt nur wenig oder gar nicht auf sie ein; z. B. wird Methan selbst bei 150^0 von einem Gemisch rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure nicht angegriffen. Gegen Chromsäure oder Kaliumpermanganat sind sie in der Kälte gleichfalls sehr indifferent; eine eventuell eintretende Oxydation führt meist direct zu Kohlensäure. Den ursprünglich nur auf die festen Kohlenwasserstoffe (aus Braunkohlen etc.) bezüglichen Namen Paraffine (von *parum affinis*) hat man daher auf die ganze homologe Reihe ausgedehnt.

Durch Halogene (Chlor, Brom) tritt Substitution ein; der ersetzte Wasserstoff verbindet sich dabei mit einer dem eingetretenen Halogen gleichen Menge desselben zu Halogenwasserstoff (siehe Substitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe):



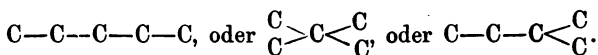
Der Procentgehalt dieser Kohlenwasserstoffe nähert sich mit wachsendem Kohlenstoff einer bestimmten Grenze, und zwar

derjenigen der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$, $= CH_2$, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Proc.	CH_4	$C_2 H_6$	$C_3 H_8$	$C_4 H_{10}$	$C_5 H_{12}$	$C_6 H_{14}$	$C_7 H_{16}$	$C_8 H_{18}$	$C_9 H_{20}$	Grenzwert $C_n H_{2n}$
C	75,00	80,00	81,82	83,72	84,60	85,16	85,21	85,36	85,71	
H	25,00	20,00	18,18	16,28	15,40	14,84	14,79	14,64	14,29	

Es ist daher nicht möglich, zwei einander nahestehende höhere Homologe (z. B. C_{22} und C_{24}) durch die Elementaranalyse zu unterscheiden; die Bildungsweisen aus Körpern von bekannter Kohlenstoffatomzahl und die Schmelzpunkte sind hier allein noch maassgebend.

Isomeren. Für die Formeln CH_4 , $C_2 H_6$, $C_3 H_8$ ist jedesmal nur ein Repräsentant bekannt; für die Formel $C_4 H_{10}$ sind jedoch zwei, für $C_5 H_{12}$ drei, für $C_6 H_{14}$ bereits fünf Isomere vorhanden, und auch die meisten höheren Kohlenwasserstoffe existieren in verschiedenen isomeren Formen. Man schliesst hieraus, dass die Kohlenstoffatome in diesen verschiedenen Isomeren in verschiedener Weise gebunden sind, in den einen ohne Verzweigung gewissermaassen geradlinig an einander, wie die Glieder einer Kette¹⁾, in den anderen unter Bildung einer verzweigten Kette, z. B.:



Erstere Kohlenwasserstoffe, mit unverzweigter Kette, nennt man normale Kohlenwasserstoffe, die letzteren Iso-Kohlenwasserstoffe (weiteres s. S. 47).

Die Principien der Ermittlung solcher Constitutionsformeln werden bei Butan und Pentan dargelegt werden.

Nur solche Homologe sind vergleichbar, deren Constitution eine gleichartige ist, so speciell die normalen Kohlenwasserstoffe.

Vorkommen. Die Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe kommen in der Natur häufig vor. So findet sich das Methan als Grubengas und als Sumpfgas in gasförmigen Exhalationen

¹⁾ Natürlich nicht in dem Sinne, dass sie räumlich geradlinig an einander gereiht wären (s. S. 17).

an der Erdoberfläche. Die nächst höheren Homologen sind in dem Petroleum aufgelöst enthalten, welches auch eine reichliche Menge der höheren Kohlenwasserstoffe enthält; feste Kohlenwasserstoffe kommen als Ozokerit (Erdwachs) vor. Durch fractionirte Destillation hat man aus dem Petroleum eine grosse Anzahl von hierhin gehörigen Verbindungen abgeschieden. Heptan und Hexadecan finden sich auch im Pflanzenreiche.

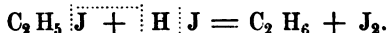
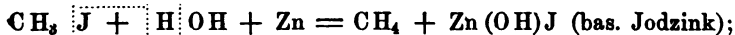
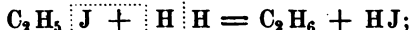
Bildungsweisen. A. Bei der Destillation von Braunkohlen,

von Boghead-, Cannelkohle, von Holz, bituminösen Schiefern, auch von Steinkohlen (aber in weit geringerer Menge) entstehen sowohl gasförmige, als auch flüssige und feste Glieder dieser Reihe. — Desgleichen erhält man Paraffine beim Auflösen von Kohlenstoffeisen in Säuren, und beim Erhitzen von Holz, Steinkohle, Holzkohle (nicht Graphit) mit Jodwasserstoff.

Ein Paraffingemisch, welches dem Petroleum in seiner Zusammensetzung sehr ähnlich ist, entsteht durch Zersetzung von *Fetten* durch Hitze unter hohem Druck (C. Engler, B. 21, 1816).

B. Aus Substanzen mit gleichem Kohlenstoffatomgehalt:

1. Aus den *Halogenalkylen* ¹⁾, $C_n H_{2n+1} X$, überhaupt aus Substitutionsproducten der Kohlenwasserstoffe, durch Austausch des Halogens gegen Wasserstoff (Rückwärtssubstitution). Solche ist zu bewirken durch Natriumamalgam, durch Zink und Salzsäure, durch Erhitzen mit Wasser und Zink auf 160° (Frankland); ferner durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (welche energisch reducirend wirkt, besonders bei Zusatz rothen Phosphors); u. s. f.:



Auch Erhitzen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid wirkt analog:

2. Aus den einwerthigen *Alkoholen*, $C_n H_{2n+1} \cdot OH$: a) indem man dieselben zunächst (z. B. durch Halogenwasserstoff) in die entsprechenden Halogenalkylverbindungen überführt, die dann nach 1. in Paraffine verwandelt werden.

¹⁾ Vgl. S. 21.

Die höheren normalen Paraffine hat *Kraft* aus diesen Halogenalkylverbindungen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff und Erhitzen des gebildeten $C_n H_{2n}$ mit HJ (nach 5) gewonnen (B. 16, 1714).

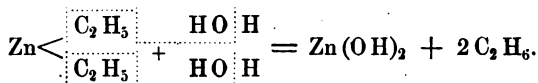
b) Indem man sie direct mit Jodwasserstoff erhitzt:



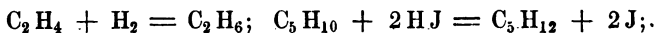
2^a. Auch aus mehrwerthigen Alkoholen, z. B. *Glycerin*, entstehen durch hohes Erhitzen mit Jodwasserstoff Paraffine.

3. Aus sauerstoffreicheren Verbindungen: *Aldehyden*, *Ketonen*, *Säuren* durch Erhitzen mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf hohe Temperatur (z. B. 280°). Oft wandelt man dieselben vorher durch Phosphorpentachlorid in die entsprechenden Chlorverbindungen um.

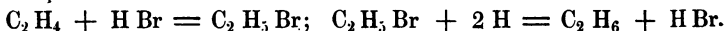
4. Durch Zersetzung der *Zinkalkyle* mit Wasser. So z. B. liefert das Zinkäthyl Aethan (*Frankland*):



5. Aus *wasserstoffärmeren* (ungesättigten) *Kohlenwasserstoffen* (siehe diese) durch Addition von nascirendem Wasserstoff (Aethan aus Aethylen oder Acetylen und Wasserstoff, auch durch Vermittelung von Platinschwarz oder durch Erhitzen des Gasgemisches auf 400 bis 500°). Auch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (s. a. 2^a), oder Addition von Halogen oder Halogenwasserstoff und Austausch des Halogens gegen Wasserstoff nach 1. führt zum Ziel:



oder



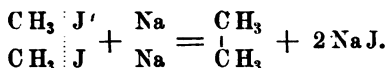
C. Aus Säuren von höherem Kohlenstoffgehalt

durch Kohlensäureabspaltung: So entsteht aus Essigsäure, $CH_3 \cdot CO_2H$, beim Erhitzen mit Natronkalk Methan:



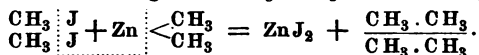
D. Durch Vereinigung zweier Radicale von geringerem Kohlenstoffgehalt:

1. Durch Einwirkung von Natrium auf *Jodalkyl* (Halogenalkyl) in ätherischer Lösung (*Wurtz*; s. S. 17), oder durch Erhitzen mit Zink in geschlossener Röhre (*Frankland*):



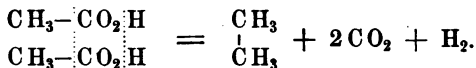
Hiernach lassen sich auch zwei verschiedene Alkyle vereinigen; z. B. giebt $\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{C}_4\text{H}_9\text{J} : \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_9 = \text{C}_6\text{H}_{14}$, Aethylbutyl (*Würtz*, „gemischte Radicale“).

2. Durch Einwirkung von *Halogenalkyl* auf *Zinkalkyl*:



Auch hiernach können ungleiche Alkyle vereinigt werden.

3. Durch *Electrolyse* von Säuren der Essigsäurereihe (*Kolbe* 1848):



Der Wasserstoff geht hierbei an den negativen, der Kohlenwasserstoff und das Kohlendioxyd an den positiven Pol.

Methan, CH_4 (*Volta* 1778). Vorkommen. Als Exhalation an der Erdoberfläche: zumal in der Umgebung des Kaspischen Meeres bei Baku (die „heiligen Feuer“ von Baku), auf der Halbinsel Apscheron (beim Tartarendorfe Balachana zum Heizen benutzt); in Nordamerika (z. B. befinden sich bei Pittsburg grosse Gasquellen, wie die Burnsquelle, s. a. Aethan); ferner in Italien; bei Glasgow; in den Exhalationen von Schlammvulcanen, z. B. bei Bulganak in der Krim (fast chemisch reines Methan, *Bunsen*) u. s. f.

Als Grubengas: in den Bergwerken, wo es die schlagenden Wetter verursacht.

Als Sumpfgas: bei der Fäulniss organischer Substanzen unter Wasser (neben CO_2 und N); speciell z. B. bei der Gährung der Cellulose durch Flussschlamm, welche Gährung durch einen *Bacillus*, *Bacillus amylobacter*, vermittelt wird.

Methan findet sich ferner z. B. in Hohlräumen von Steinsalzkrystallen (Knistersalz von Wieliczka) und in den Darmgasen des Menschen (bei Hülsenfruchtnahrung bis zu 57 Proc. CH_4).

Das durch trockene Destillation von Steinkohlen gewonnene Leuchtgas enthält ungefähr 40 Proc. Methan.

Bildungsweisen. 1. Indirect entsteht Methan aus Kohlenstoff und Wasserstoff synthetisch durch Vereinigung der-

selben im electrischen Flammenbogen zu Acetylen (s. d.), Umwandlung desselben in Aethan und des letzteren durch Glühhitze in Methan: $C_2H_2 + 4H = C_2H_6$; $C_2H_6 = CH_4 + C + H_2$ (Berthelot).

2. Aus Kohlenoxyd und Wasserstoff unter dem Einfluss der Electricität ($CO + 6H = CH_4 + H_2O$).

3. Beim Ueberleiten von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes Kupfer ($CS_2 + 2H_2S + 8Cu = CH_4 + 4Cu_2S$), oder beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit Phosphoniumjodid.

4. *Darstellung* aus Essigsäure (Bunsen): Man erhitzt Natriumacetat mit Baryt, minder gut mit Natronkalk (vergl. Bildungsweise C., S. 44). Nebenher entsteht etwas Aethylen, C_2H_4 , und freier Wasserstoff (bis 8 Proc.). Auch durch einen Gährungsprocess kann Essigsäure Methan liefern (B. 21, Ref. 62).

5. Chemisch rein erhält man Methan aus Zinkmethyl und Wasser; ferner (nach Bildungsweise B. 1.) aus Jodmethyl, CH_3J , durch Reduction, z. B. mit Zink in alkoholischer Lösung bei Gegenwart präcipitirten Kupfers („Kupferzinkpaar“, Gladstone-Tribe¹⁾); auch aus Chloroform, $CHCl_3$, oder Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4 , durch Rückwärtssubstitution.

Eigenschaften. Gas, specif. Gew. 0,559 ($= \frac{16}{28,87}$, S. 9), condensirbar unter 0° bei 140 Atmosphären. Siedet bei -164° , erstarrt bei -186° . Absorptionscoefficient in kaltem Wasser etwa 0,05; in kaltem Alkohol 0,5. Brennt mit blasser, nur schwach leuchtender Flamme. Wird durch den electrischen Funken in Kohlenstoff und Wasserstoff zerlegt. Beim Durchleiten durch glühende Röhren zerfällt es zum grossen Theil in seine Elemente; ferner entstehen C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , und in geringen Mengen Benzol, C_6H_6 , Naphtalin, $C_{10}H_8$, und andere Producte. Die erstgenannten Kohlenwasserstoffe verhalten sich ganz ähnlich.

Aethan, C_2H_6 . *Vorkommen:* im Rohpetroleum. Bildet z. B. den Delamater-Gasbrunnen bei Pittsburg (Nordamerika), und wird dort technisch verwendet.

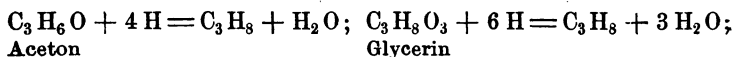
Darstellung. Durch Electrolyse der Essigsäure (Kolbe 1848); daher früher „Methyl“ genannt; ferner aus Aethyljodid, Alkohol

¹⁾ Letzteres ist ein mit auf nassem Wege (aus Kupfersulfat) niedergeschlagenem Kupfer bedecktes Zink besonderer Zubereitung, welches weit energischer als Zink allein wirkt (B. 17, Ref. 520).

und Zinkstaub, oder aus Zinkäthyl (*Frankland*), hiernach früher „Aethylwasserstoff“ genannt. Die früher von *Frankland* und *Kolbe* angenommene Verschiedenheit von Methyl und Aethylwasserstoff wurde 1863 von *Schorlemmer* durch Ueberführung mittelst Chlor in Chloräthyl, C_2H_5Cl , widerlegt, welches aus beiden in ganz gleicher Weise entsteht.

Eigenschaften. Gas, condensirbar bei 4° unter 46 Atmosphären Druck; löst sich in Wasser und Alkohol etwas mehr als Methan. Brennt mit wenig leuchtender Flamme.

Propan, C_3H_8 , *Vorkommen*: im Rohpetroleum. *Darstellung*: aus Aceton oder Glycerin durch Jodwasserstoff (*Berthelot*):

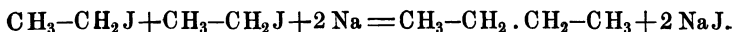


oder aus Isopropyljodid, $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$, mittelst Zink und Salzsäure.

Eigenschaften: Gas, unter -17° flüssig. Aehnlich Aethan.

Butane, C_4H_{10} . Es existiren zwei isomere Butane; das normale Butan hat das specif. Gewicht 0,60 (0°) und wird bei + 1°, das Isobutan bei - 17° flüssig.

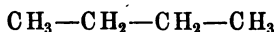
Das **normale Butan**, welches auch im Petroleum enthalten ist, ist aus Aethyljodid, C_2H_5J , durch Natriumamalgam oder Zink (*Frankland* 1849) darstellbar:



Das **Isobutan** entsteht aus Isobutyljodid, C_4H_9J (*Wurtz*), nach Bildungsweise B. 1., ferner aus tertiärem Butyljodid (s. d.) durch Einwirkung von Zink und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (*Butlerow*).

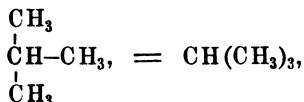
Isomerie, Nomenclatur, Constitution.

Die eben besprochene Bildungsweise des normalen Butans aus Aethyljodid und Natrium etc. zeigt, dass es aus zwei an einander gebundenen Aethylgruppen ($\text{CH}_3\text{—CH}_2$)— besteht („Diäthyl“) und daher die Constitution



besitzt, dass also seine Kohlenstoffatome wie die Glieder einer Kette, gewissermaassen geradlinig, an einander gebunden sind.

Seine Isomerie mit dem Isobutan erklärt sich alsdann durch die Annahme, dass im Isobutan die Kohlenstoffatome nicht „geradlinig fortlaufend“, sondern „verzweigt“ an einander gebunden sind, nach der Formel:



welcher der Name Trimethylmethan (s. f. S.) entspricht. Der Beweis hierfür beruht z. B. auf dem Nachweis der Constitution des tertiären Butyljodides, $\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$ (s. d.).

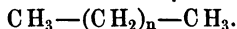
Diese zwei Butane sind die einzigen nach der Theorie möglichen Kohlenwasserstoffe C_4H_{10} .

Die Kohlenwasserstoffe mit unverzweigter, d. i. geradlinig fortlaufender Kohlenstoffatomkette nennt man **normale**. Sie werden im Folgenden oft abgekürzt als „N.“-Kohlenwasserstoffe bezeichnet.

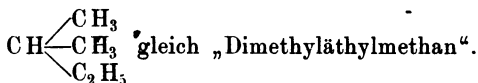
Alle auf die Butane folgenden Kohlenwasserstoffe können der Theorie nach in verschiedenen isomeren Modificationen existiren. So verlangt die Theorie die Möglichkeit der Existenz dreier Pentane, während thatsächlich drei bekannt sind. Von Kohlenwasserstoffen mit sechs Kohlenstoffatomen sind fünf Isomere möglich und fünf bekannt. Von den neun möglichen Heptanen, C_7H_{16} , sind bereits fünf als existirend nachgewiesen etc.

Die Anzahl der theoretisch möglichen Isomeren steigt bei wachsendem Kohlenstoffatomgehalt sehr schnell, so dass nach *Cayley* 802 isomere Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ möglich sind.

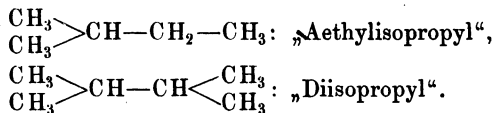
Unter diesen Isomeren kann stets nur eines normal sein (S. 42), so dass die beiden endständigen Kohlenstoffatome mit je drei Wasserstoffatomen, alle mittelständigen mit je zwei Wasserstoffatomen verbunden sind, entsprechend der Formel:



Eine bequeme *Nomenclatur* der complicirteren Paraffine ergibt sich durch Zurückführung derselben auf Methan, wobei man dasjenige Kohlenstoffatom, an welchem die Verzweigung der Kette eingetreten ist, als ursprünglich von CH_4 herrührend betrachtet, und in letzterem die Wasserstoffatome ganz oder theilweise durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt denkt, z. B.:



Auch bezieht man sich häufig auf die Namen von bekannteren Resten niedrigerer Kohlenwasserstoffe (Alkyle). So nennt man z. B. die Atomgruppe $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -„Isopropyl“ (s. Isopropylalkohol); folglich die Verbindungen:



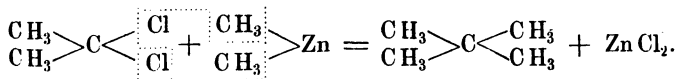
Schorlemmer unterscheidet folgende vier Classen von Paraffinen:

1. Normale Paraffine.
2. Isoparaffine, bei denen man eine einmalige Verzweigung im Molecül annimmt.
3. Mesoparaffine, mit mehreren solchen Verzweigungen.
4. Neoparaffine, in welchen ein Kohlenstoffatom vier andere gebunden enthält.

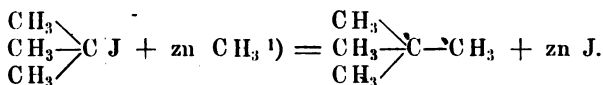
Die Siedepunkte der normalen Kohlenwasserstoffe liegen stets höher als die der Isomeren, und zwar wird der Siedepunkt bei zunehmender Verzweigung der Kohlenstoffatomkette, d. h. bei Anhäufung von Methylgruppen im Molecül, stets niedriger.

Die *Constitution* der höheren Paraffine ist meist erst mit Sicherheit zu erschliessen aus ihrem synthetischen Aufbau (Normal-Butan, -Hexan), oder aus ihrem chemischen Zusammenhange mit sauerstoffhaltigen Abkömmlingen, deren Constitution bekannt ist, zumal mit den Ketonen und Säuren (siehe Ketone).

Wird z. B. aus dem Aceton, für welches die Constitution $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$ bewiesen werden wird, durch Phosphorpentachlorid der Körper $\text{CH}_3 - \text{CCl}_2 - \text{CH}_3$ (Acetonchlorid) dargestellt, und dieser mit Zinkmethyl behandelt, so wird der entstehende Kohlenwasserstoff, ein Pentan, die Constitution $(\text{CH}_3)_4\text{C}$ besitzen:



Derselbe Kohlenwasserstoff, Tetramethylmethan, entsteht nun auch aus Tertiärbutyljodid (S. 72) und Zinkmethyl (*Lwow*), woraus für ersteres die Constitution $(\text{CH}_3)_3\text{CJ}$ folgt:



Dieselbe Constitutionsformel für tertiäres Butyljodid ergibt sich auch beispielsweise aus derjenigen des tertiären Butylalkohols (siehe diesen).

Da nun genanntes Tertiärbutyljodid durch nascirenden Wasserstoff in Isobutan übergeht, so ist damit auch die Constitution des letzteren als $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ nachgewiesen.

Pentane. Nach der Theorie und in Wirklichkeit existiren drei isomere Pentane (s. Tabelle):

1) **Normales Pentan**, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$;

2) **Isopentan**, $(\text{CH}_3)_2\text{CH—CH}_2\text{—CH}_3$ („Aethylisopropyl“, aus Isoamyljodid);

3) **Tetramethylmethan**, $\text{C}(\text{CH}_3)_4$.

Die beiden ersten sind im Petroleum enthalten.

Die wenig über 0° siedenden Petroleumdestillate werden unter den Namen Rhigolen und Cymogen als Anästhetica und zur Eisbereitung verwendet.

Isopentan entsteht aus Amyljodid nach Bildungsweise B. 1; Tetramethylmethan aus Acetonchlorid oder Tertiärbutyljodid nach S. 49.

Hexane, C_6H_{14} . Die fünf bekannten Hexane siedend etwa zwischen 71 und 46° : Das **normale Hexan** entsteht u. a. aus Mannit, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$, ferner aus Anilin, $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$, durch Einwirkung von Jodwasserstoff. Seine Constitution folgt aus seiner Bildung aus Normal-Propyljodid, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{J}$, und Natrium; analog wie beim N.-Butan vereinigen sich die zwei in Freiheit gesetzten Propylgruppen ($\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$), unter Entstehen der unverzweigten Kette: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$.

Das normale **Heptan**, C_7H_{16} , Siedepunkt 98° , kommt u. a. im ätherischen Oel von Pinus Sabiniana (nut pine. Californien) vor. Es riecht stark nach Orangen, und bewirkt beim Einathmen Gefühllosigkeit.

Die beiden erstgenannten Pentane, Normal-Hexan und ein Isomeres, sind im Petroleum, speciell im daraus durch Destillation

¹⁾ $\text{zn} = \frac{1}{2} \text{Zn}$.

gewonnenen „Gasolin“, welches zur Carburirung von Leuchtgas dient, enthalten, desgl. Normal-Heptan.

Normal-Octan¹⁾, -Nonan und -Decan nebst je einem Isomeren sind in gleicher Weise aus dem Petroleum, wie aus den Destillationsproducten der Cannel- und Bogheadkohle (*Ca-hours, Pelouze, Warren, Schorlemmer*) abgeschieden worden.

Nominell hat man so noch eine grosse Anzahl höherer Kohlenwasserstoffe erhalten.

Höchst wahrscheinlich sind die betreffenden Producte aber keine chemischen Individuen, sondern unentwirrbare Gemische von einander sehr nahe stehenden Homologen und Isomeren, wie der Vergleich mit den künstlich dargestellten Normalkohlenwasserstoffen (s. u.) zeigt.

Die normalen Kohlenwasserstoffe, $C_{11}H_{24}$ bis $C_{35}H_{72}$, welche in der Tabelle S. 40 aufgeführt sind, sind von *F. Krafft* aus den Säuren C_{12} , C_{14} , C_{16} , C_{18} der Essigsäurereihe $C_nH_{2n}O_2$ (s. d.), für welche normale Constitution (unverzweigte Kohlenstoffatomkette) nachgewiesen worden ist, und aus den Ketonen $C_nH_{2n}O$, welche die Barytsalze dieser Säuren bei der trockenen Destillation für sich oder mit essigsaurem oder heptylsaurem Kalk liefern, und denen allen zufolge ihrer Bildungsweisen gleichfalls normale Kohlenstoffkette zukommt, dargestellt worden. *Krafft* hat ferner die normalen Kohlenwasserstoffe $C_{17}H_{36}$ bis $C_{23}H_{48}$, ferner $C_{24}H_{50}$, $C_{26}H_{54}$ und $C_{28}H_{58}$ aus dem Braunkohlen-Paraffin durch fractionirte Destillation im Vacuum isolirt.

Dieselben sind von etwa $C_{16}H_{34}$ an (Sm.-P. + 18°) bei gewöhnlicher Temperatur fest. Die höheren Kohlenwasserstoffe destilliren bei gewöhnlichem Druck nicht mehr unzersetzt (s. S. 41), sondern spalten sich theilweise in niedrigere Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n+2} und $C_nH_{2n}^2$; hingegen lassen sie sich im Vacuum noch unzersetzt destilliren, wobei der Siedepunkt um 100° und mehr herabgedrückt wird (siehe Tabelle).

Das Hexacontan, $C_{60}H_{122}$, ist nach Bildungsweise D. 1, S. 44, durch Einwirkung von Natrium auf Myricyljodid (aus Myricylalkohol, S. 93) dargestellt worden. Es ist interessant wegen der ungemeinen Länge der in ihm enthaltenen Kohlenstoffatomkette, und weil seine Bildung beweist, welcher Ausdehnung die genannte synthetische Bildungsweise fähig ist.

1) Der Petroläther und das Ligroin des Handels bestehen hauptsächlich aus den Kohlenwasserstoffen C_6H_{14} , C_7H_{16} und C_8H_{18} .

2) Eine gleichartige Spaltung („Zersplitterung“) erleiden die Kohlenwasserstoffe auch durch Aluminiumbromid und Jodwasserstoff; z. B. C_6H_{14} giebt C_4H_8 und C_2H_5Br .

Petroleum (Erdöl), bildet sich durch Zersetzung thierischer oder auch pflanzlicher Organismen (Literatur: B. 21, 1816).

Es findet sich: in Amerika in Pennsylvanien, zwischen Pittsburg und dem Eriesee; in Canada zwischen dem Eriesee und Hudsonsee u. s. f.; in Deutschland: in Hannover und Holstein, auch im Elsass; in Galizien (Boryslaw bei Drohobycz); in der Krin; im Kaukasus etc.

Das specifische Gewicht des durch Natronlauge und Schwefelsäure, sowie durch Destillation gereinigten pennsylvanischen Oeles ist 0,79 bis 0,81; der Siedepunkt etwa 200 bis 300°. Das canadische Oel hat ein höheres specifisches Gewicht und enthält widrig riechende Producte. Die industrielle Verwerthung des Petroleums datirt von 1848 an.

Hervorzuheben ist, dass nicht alle Erdöle ähnliche Zusammensetzung zeigen. Während das amerikanische Petroleum fast ausschliesslich aus Paraffinen besteht, setzen sich Erdöle anderer Herkunft, zumal die kaukasischen und galizischen, nach neueren Untersuchungen überwiegend aus anderen Kohlenwasserstoffen, „Naphtenen“ ($C_n H_{2n}$, siehe S. 53), zusammen.

Paraffin (aus Holztheer 1830, *Reichenbach*) wird durch Destillation von Braunkohle oder Torf gewonnen. Es ist ebenfalls ein Gemisch vieler Kohlenwasserstoffe; es besteht zu etwa 40 Proc. aus den Verbindungen $C_{22}H_{46}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{26}H_{54}$ und $C_{28}H_{58}$.

Flüssiges Paraffin („Eupion“, *Reichenbach*) und die butterartige **Vaseline** sind hochsiedende Destillationsproducte der Braunkohlen resp. des Petroleums, desgleichen manche Schmieröle.

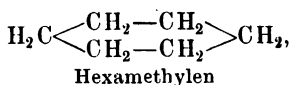
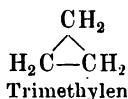
Ozokerit ist ein in Galizien (Boryslaw), am Kaspischen Meer (Tscheleken), bei Baku (hier Neftgil genannt) etc. vorkommendes natürliches Paraffin von grüner, brauner oder rother Farbe, wachsw weich, vom Sm.-P. 60 bis 80°. Er kommt gebleicht als Ceresin in den Handel. Man hat daraus einen Kohlenwasserstoff, „Leken“, mit etwa 24 Atomen Kohlenstoff isolirt.

Asphalt, *Erdpech* (Indien, Trinidad, Java, Cuba), ist ein Umwandlungsproduct der höher siedenden Erdöle durch den Sauerstoff der Luft, wie denn auch Paraffin bei längerem Erhitzen an der Luft unter Braunfärbung Sauerstoff absorbirt. Es wird zu Kitt en, Salben, zum Asphaltiren, in der Photolithographie etc. verwendet.

B. Olefine oder Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, $C_n H_{2n}$.

Es giebt zwei Arten von Kohlenwasserstoffen der allgemeinen Formel $C_n H_{2n}$, deren Glieder sich von den Paraffinen durch einen Mindergehalt von je zwei Atomen Wasserstoff unterscheiden. Die eine Reihe ist die der *Olefine*, deren erstes Glied das Aethylen, $C_2 H_4$, ist; die andere die des *Trimethylens*, *Tetramethylens*, *Hexahydrobenzols* etc.

Die Eigenschaften dieser zwei Reihen sind so verschiedene, dass ihnen auch eine ganz verschiedene Constitution zukommen muss. Die Olefine sind ungemein additionsfähig und gehen sehr leicht in die Paraffine resp. Derivate derselben über. Man schliesst daraus, dass sie wie letztere eine offene Kohlenstoffatomkette enthalten. Das Trimethylen, Hexahydrobenzol etc. zeigen hingegen nicht oder in nur geringem Maasse die Fähigkeit, durch Hinzutritt von Wasserstoff, Halogen etc. in Paraffine oder Derivate derselben überzugehen, ihr Molecül ist ein sehr beständiges; es wird später gezeigt werden, dass sie keine offene, sondern eine ringförmig geschlossene Atomkette enthalten, z. B.:



in welcher die Kohlenstoffatome gleichartig gebunden sind, so dass kein Anfangs- oder Endglied der Kette vorhanden ist.

Diese letzteren Kohlenwasserstoffe sind mit den Benzolderivaten mehr oder minder verwandt und werden theils bei diesen, theils als Uebergang zu ihnen (Abschnitt XV) besprochen werden. Zu ihnen gehören auch die a. v. S. erwähnten Naphtene.

Uebersicht über die Olefine.

		Sm.-P.	S.-P.			Sm.-P.	S.-P.
Aethylen	C_2H_4	-160°	-103°	Dodecylen	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	-31°	{ 96°
Propylen	C_3H_6		Gas	Tridecylen	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}$		233° ¹⁾
Butylene (3)	C_4H_8 { α β γ		— 5°	Tetradecylen	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}$	-12°	{ 127°
			+ 1°	Pentadecylen	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}$		247°
			— 6°	Hexadecylen	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}$	+ 4° {	274°
Amylene (5)	C_5H_{10} ¹⁾		+ 35°	(Ceten) . .			{ 155°
Hexylene	C_6H_{12}		68°	Octadecylen	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}$	+18°	{ 179°
Heptylen	C_7H_{14}		98°	Eicosylen	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}$		
Octylen	C_8H_{16}		124°	Ceroten . .	$\text{C}_{27}\text{H}_{54}$	+58°	
Nonylen	C_9H_{18}		153°	Melen . . .	$\text{C}_{30}\text{H}_{60}$	+62°	
Decylen	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$		175°				
Undecylen	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}$		195°				

Ein *Methylen* ($\text{CH}_2=$) existirt nicht.

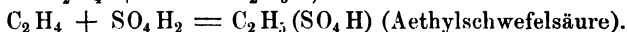
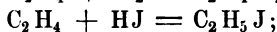
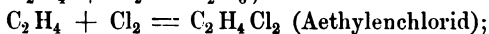
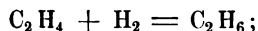
¹⁾ Vgl. die Anmerkung auf S. 40.

Die Glieder dieser Reihe von Kohlenwasserstoffen, auch Alkylene genannt, sind in ihren physicalischen Eigenschaften den Methanhomologen sehr ähnlich. Die Verbindungen C_2H_4 bis C_4H_8 sind Gase, C_5H_{10} ist leicht flüssig; die höheren Glieder sind Flüssigkeiten von steigendem Siedepunkte und abnehmender Beweglichkeit. Die höchsten Glieder der Reihe sind fest und paraffinähnlich. Die Siedepunkte gleich hoher Kohlenwasserstoffe vergleichbarer Constitution liegen in den beiden Reihen sehr nahe bei einander; die Schmelzpunkte der Olefine sind etwas niedriger, z. B. $C_{16}H_{34}$, Schmelzpunkt 21° , Siedepunkt $\{157^\circ$, und $C_{16}H_{32}$, Schmelzpunkt $+4^\circ$, Siedepunkt $\{155^\circ$.¹⁾

In Alkohol und Aether sind die meisten Olefine leicht löslich, in Wasser unlöslich (nur die niederen Glieder lösen sich ein wenig). Die specifischen Gewichte (beim Schmelzpunkt gemessen) steigen von etwa 0,63 an aufwärts, um sich bei zunehmendem Kohlenstoffgehalt einer bestimmten Grenze, ca. 0,79, zu nähern.

In chemischer Beziehung unterscheiden sich die Olefine von den Paraffinen wesentlich:

a) Durch *Additionsreactionen*. Sie vereinigen sich leicht mit nascirendem Wasserstoff, mit Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Chlor, Brom, Jod, rauchender Schwefelsäure, unterchloriger Säure, Untersalpetersäure etc. (daher „ungesättigte Kohlenwasserstoffe“ genannt), und zwar mit im Ganzen 2 Atomen oder 2 einwerthigen Gruppen. Dabei entstehen Aethan oder Substitutionsproducte (Derivate) desselben:



Die Verbindung mit Wasserstoff wird zuweilen durch Platinschwarz bei gewöhnlicher Temperatur, z. B. bei Aethylen, oder durch Erhitzen zur Rothgluth, sonst durch Erhitzen der Olefine resp. ihrer Dichlor- etc. Additionsproducte mit rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor bewirkt (vergl. Bildungsweise B. 1. und B. 5. der gesättigten Kohlenwasserstoffe).

Das durch Addition von Chlor entstehende Aethylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$, ist auch Oel der holländischen Chemiker ge-

¹⁾ Vgl. die Anmerkung auf S. 40.

nannt worden, daher die Bezeichnung „Olefine“ für die ganze Classe der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ (*Guthrie*). Chlor addirt sich leichter wie Jod, umgekehrt Chlorwasserstoff schwerer wie Jodwasserstoff; Brom und Bromwasserstoff stehen in der Mitte.

Bei Verwendung von Halogenwasserstoff tritt das Halogen an dasjenige Kohlenstoffatom, welches am wenigsten Wasserstoff gebunden enthält; vergl. „Substitutionsproducte“.

Einzelne Olefine vereinigen sich auch mit Wasser unter dem Einflusse verdünnter Säuren langsam zu Alkoholen, z. B. Isobutylen.

Mit rauchender Schwefelsäure vereinigt sich Aethylen schon bei gewöhnlicher Temperatur, mit englischer erst bei 160 bis 170°, unter Bildung von *Aethylschwefelsäure*, $C_2 H_5 \cdot O \cdot SO_3 H$ (S. 111).

Mit Stickstofftetroxyd, $N_2 O_4$, entsteht aus Amylen das *Amylen-nitrosat* (Ann. 248, 161).

b) *Durch ihre Fähigkeit, sich zu polymerisiren*, zumal durch Schwefelsäure oder Chlorzink.

So entstehen aus Amylen, $C_5 H_{10}$, die Polymeren $C_{10} H_{20}$, $C_{15} H_{30}$ und $C_{20} H_{40}$. Aus tertiärem Butylalkohol entsteht analog beim Erwärmen mit Schwefelsäure bestimmter Concentration das Diisobutylen.

Die Polymerisation vollzieht sich unter Verkettung der bezüglichen Atomgruppen durch neue Kohlenstoffbindung (s. A. 189, 44).

c) *Durch ihr Verhalten bei der Oxydation*. Sie sind leicht oxydirbar (durch Kaliumpermanganat oder Chromsäure, nicht durch kalte Salpetersäure).

Hierbei werden entweder, durch Sprengung der Kohlenstoffbindung (und zwar der „doppelten“ Bindung, s. S. 56, und A. 197, 243), Oxydations-Bruchstücke (Säuren) von geringem Kohlenstoffgehalte gebildet, oder es tritt, bei vorsichtiger Verwendung von Permanganat, keine Abspaltung von Kohlenstoffatomen ein, sondern es werden zwei Hydroxylgruppen eingefügt unter Bildung eines zweiwerthigen Alkohols (Glycols, s. d., u. B. 21, 1230).

Bildungsweisen. a) Olefine entstehen neben Paraffinen bei der trockenen Destillation mancher Substanzen, wie Holz, Braunkohle, Steinkohle; auch bei der Destillation des Paraffins, vergl. S. 43; daher enthält das Leuchtgas die Olefine $C_2 H_4$, $C_3 H_6$, $C_4 H_8$ etc.

b) Aus den Alkoholen $C_n H_{2n+1} \cdot OH$ durch Abspaltung von Wasser beim Erhitzen mit Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, Chlorzink etc. Zwischenproduct bei Anwendung von Schwefelsäure ist Alkylschwefelsäure, z. B. Aethylschwefelsäure,

$C_2H_5(SO_4H)$, welche bei höherem Erhitzen in Alkylen und Schwefelsäure zerfällt. — Diese Methode ist besonders für die niederen Homologen anwendbar. Manche Alkohole spalten sich schon bei stärkerem Erhitzen für sich in Olefine und Wasser; z. B. secundärer Butylalkohol bei 240° .

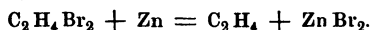
Aus den Palmitinsäureestern der höheren Alkohole entstehen durch Destillation bei etwas vermindertem Drucke die entsprechenden Olefine neben Palmitinsäure (bequeme Darstellungsweise der höheren Olefine).

c) Aus den *Halogenverbindungen* $C_nH_{2n+1}X$ durch Erhitzen mit alkoholischem Kali, oder Ueberleiten über glühenden Kalk, über heisses Bleioxyd etc.; zuweilen durch blosse Destillation:



Am geeignetsten hierzu sind die Bromverbindungen.

d) Zuweilen aus Halogenverbindungen $C_nH_{2n}X_2$ durch Wegnahme des Halogens, z. B. Aethylen aus Aethylenbromid, $C_2H_4Br_2$, mittelst metallischen Zinks:

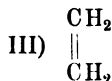
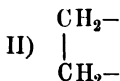
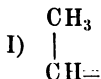


e) Aus *zweibasischen Säuren* der Bernsteinsäurereihe durch Electrolyse; z. B. giebt Bernsteinsäure Aethylen:



Einige weitere Bildungsweisen sind denjenigen D.1. und 2. der Paraffine entsprechend.

Constitution der Olefine. Für das bei Austritt von 2 Atomen Wasserstoff aus Aethan entstehende Aethylen sind folgende Formeln zu berücksichtigen:



Nach Formel I) und II) hätte man im Aethylenmolecul zwei freie Kohlenstoffaffinitäten anzunehmen. Die Formel III) ergibt sich unter der Annahme, dass die an jedem der beiden Kohlenstoffatome durch Austritt von Wasserstoff frei werdende Affinität zur nochmaligen Bindung dieser Atome an einander, d. i. zur Herstellung einer „doppelten Bindung“, verwendet wird.

Bei der Wiederanlagerung von 2 Atomen Wasserstoff oder Halogen würden diese nach I) und II) mittelst der zwei freien Affinitäten des Kohlenstoffs gebunden, nach III) wird die doppelte Bindung wieder in eine einfache verwandelt, so dass an jedem

Kohlenstoffatom eine Affinität frei wird, welche zur Bindung der zwei hinzutretenden Atome verwendet wird.

Nun hat das durch Addition von Brom an Aethylen entstehende Aethylenbromid aus bei diesem zu erörternden Gründen die Constitution $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$, und desgleichen die durch Addition von ClOH (d. i. Cl und OH) entstehende Verbindung, Glycolchlorhydrin (s. dieses), die Constitution $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{OH}$. Folglich ist Formel I) ausgeschlossen, nach welcher diese Substanzen die Formeln $\text{CH}_3-\text{CHBr}_2$ und $\text{CH}_3-\text{CHCl}(\text{OH})$ erhalten müssten.

Die Formel III) ist wahrscheinlicher als II):

a) wegen der Nichtexistenzfähigkeit des Methylen, $\text{CH}_2=$, statt dessen bei Versuchen, es darzustellen, stets C_2H_4 entsteht (s. f. S.), so dass wahrscheinlich freie Affinitäten in Kohlenwasserstoffen nicht existiren können;

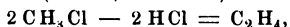
b) weil man sonst die Existenz zweier isomerer Aethylene (II u. I) erwarten müsste, während die auf die Darstellung eines Isomeren des Aethylen gerichteten Versuche (s. S. 58) stets resultatlos geblieben sind (*Tollens, L. Meyer*); weil ferner auch von den nächst höheren Homologen, Propylen und Butylen, weit mehr Isomere existiren müssten als darstellbar sind;

c) weil die freien Affinitäten, welche man nach II) annehmen hätte, sich in Kohlenwasserstoffen nie einzeln finden, was dann doch ebenso wohl möglich sein müsste, sondern stets nur paarweise, und zwar nur an je zwei benachbarten Kohlenstoffatomen (wie sich aus der Constitution der bei der Anlagerung von z. B. Brom sich bildenden Verbindungen ergibt).

Es ist daher anzunehmen, dass im Aethylen und seinen Homologen, der Formel III) entsprechend, eine doppelte Kohlenstoffbindung vorhanden ist.

Unter dieser *doppelten* Bindung hat man indess nicht etwa eine dichtere oder festere zu verstehen. Vielmehr sind nach S. 55 die Olefine der Oxydation leichter als die Paraffine zugänglich, und werden dabei leicht an der Stelle der doppelten Bindung gespalten. Auch andere (zumal physicalische) Verhältnisse deuten darauf hin, dass die doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen gerade umgekehrt eine *lockerere* als die einfache Bindung ist. Vergl. z. B. *Brühl, Ann.* 211, 162.

1. Ein **Methylen**, CH_2 , existirt, wie bereits a. v. S. erwähnt, nicht; vielfache Versuche, es darzustellen, z. B. durch Entziehung von Wasserstoff und Chlor aus CH_3Cl , Chlormethyl, haben statt seiner Aethylen, C_2H_4 , ergeben (*Perrot, Butlerow*):



indem die zwei entstehenden CH_2 -Reste sich vereinigen, in gleicher Weise wie zwei Methylgruppen nach S. 44 zu Aethan, C_2H_6 , zusammentreten.

2. **Aethylen**, *Elayl*, *ölbildendes Gas*, C_2H_4 , $= \text{CH}_2=\text{CH}_2$. Es wurde 1795 von vier holländischen Chemikern entdeckt. Seine Formel wurde von *Dalton* festgestellt.

Bildungsweisen: siehe oben. Das Leuchtgas enthält meist 4 bis 5 Proc. Aethylen. *Darstellung* z. B. durch Erhitzen von Alkohol mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure, unter Zufügung von Sand. Nebenher entsteht etwas schweflige Säure u. a. S. Kleine Mengen sind bequem aus Aethylenbromid und Zink darstellbar. Es entsteht ferner aus Aethyldichlorid durch Erhitzen mit Natrium, statt seines oben angedeuteten hypothetischen Isomeren.

Eigenschaften. Bei 0° unter 44 Atmosphären flüssig. Siedepunkt -103° , Sm.-P. -160° . In Wasser und Alkohol sehr wenig löslich. Brennt mit leuchtender Flamme; bildet mit Sauerstoff ein explosives Gemenge. Mit Chlor (2 Vol.) rasch gemischt und entzündet, brennt es mit dunkelrother Flamme, unter Salzsäurebildung und starker Russabscheidung. In starker Glühhitze verwandelt es sich unter Kohlenstoffabscheidung in Methan, CH_4 , Aethan, C_2H_6 , Acetylen, C_2H_2 , etc. Mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwamm bildet es Aethan, C_2H_6 .

3. **Propylen**, C_3H_6 , $= \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$. Nur ein zu den Olefinen gehöriges Propylen ist bekannt, desgleichen nach der Theorie nur eins möglich: ein methyliertes Aethylen (s. S. 53). Bei Annahme von zwei freien Affinitäten statt einer doppelten Bindung sollte man die Existenz von vier isomeren Propylenen erwarten. — Darstellbar aus Isopropyljodid und Kalilauge, oder aus Glycerin durch Erhitzen mit Zinkstaub. Es ist noch bei -40° gasförmig. Isomer ist das Trimethylen (1. Abschn. XV).

4. Von *Butylenen*, C_4H_8 , sind drei bekannt und drei nach der Theorie möglich (s. unten). Alle drei sind gasförmig; ihre Siedepunkte liegen zwischen -6 und $+3^\circ$. Das **Butylen** und **Pseudobutylen** leiten sich vom normalen Butan, das **Isobutylen** vom Isobutan ab, indem sie sich mit zwei Atomen Wasserstoff zu diesen Kohlenwasser-

stoffen vereinigen lassen. Das erste, auch α -Butylen genannt, wird aus Normal-, das zweite, β -Butylen, aus secundärem, und das dritte, γ -Butylen, aus tertiärem Butyljodid (s. diese) durch Kalilauge, letzteres auch aus Isobutylalkohol und Schwefelsäure gewonnen. Die Isomerie der beiden vom N-Butan sich ableitenden Butylene erklärt sich durch die Annahme eines verschiedenen Ortes der doppelten Bindung:

$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$, α -Butylen; $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH}_3$, β -Butylen. Das Isobutylen erhält die Formel $(\text{CH}_3)_2\text{C=CH}_2$. Hiermit steht das verschiedene Verhalten der Isomeren bei der Oxydation in Einklang, welche stets an der Stelle der doppelten Bindung erfolgt.

Isomer ist das Tetramethylen, s. Abschnitt XV.

5. Von *Amylenen*, C_5H_{10} , existirt bereits eine grössere Anzahl von Isomeren, darunter das **Amylen**, welches aus dem gewöhnlichen Amylalkohol durch Erhitzen mit Chlorzink neben einem Isomeren, dem Isoamylen, erhalten wird (Siedepunkt 35°). Für dasselbe nimmt man die Constitutionsformel an: $(\text{CH}_3)_2\text{C=CH—CH}_3$, = Trimethyläthylen.

Isomer ist das Pentamethylen, s. Abschnitt XV.

6. **Diisobutylen**, C_8H_{16} . Bildung s. o. Siedepunkt 102° .

7. Die **höhermolecularen Olefine** mit 12, 14, 16, 18 Kohlenstoffatomen normaler Constitution sind von *Kraft* nach Bildungsweise b) dargestellt worden.

Ceroten und Melen (Schmelzpunkt 62°) sind durch Destillation aus dem chinesischen Wachse resp. Bienenwachse gewonnen worden. In Alkohol wenig lösliche paraffinähnliche Massen.

C. Kohlenwasserstoffe, $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$: Acetylenreihe.

U e b e r s i c h t

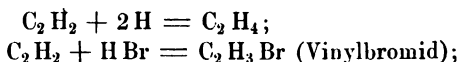
		S. - P.			Sm.-P.	S. - P.
C_2H_2	Acetylen . . .	Gas	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}$	Dodecyliden, norm.	-9°	$\{105^{0\ 2}\}$
C_3H_4	{ Allylen . . . Allen	"	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}$	Tetradecyliden "	$+6^\circ$	$\{134^\circ$
C_4H_6	Crotonylen etc. (Butene) . .	$18^{0\ 1)}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}$	Hexadecyliden (Cetylen) "	20°	$\{160^\circ$
C_5H_8	Valerylen etc. (Pentene) . .	51°				
C_6H_{10}	Diallyl(Hexene) {	$\left\{ \begin{array}{l} 59^\circ \\ 80^\circ \end{array} \right.$	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}$	Octadecyliden "	30°	$\{184^\circ$
C_7H_{12}	Heptene . . . etc.	108°	$\text{C}_{20}\text{H}_{38}$	Eicosyliden "	flüssig	314°

¹⁾ Von C_4 an S.-P der normalen Verbindungen. — ²⁾ S.-P. unter 15 mm Druck.

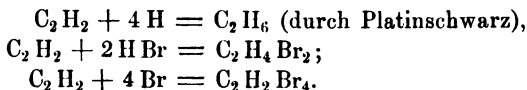
Eigenschaften. Die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe unterscheiden sich von denen der vorhergehenden wiederum durch einen Mindergehalt von je zwei Wasserstoffatomen. Sie sind ihnen wie den Methankohlenwasserstoffen in physicalischer Beziehung wieder sehr ähnlich. Also sind die niedrigsten bis C_4H_6 gasförmig, die folgenden flüssig, die höchsten fest. Auch in den Schmelz- und Siedepunkten sind bei gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen keine beträchtlichen Abweichungen. Die specifischen Gewichte der normalen Kohlenwasserstoffe, C_{12} , C_{14} , C_{16} , C_{18} , dieser Reihe, beim Schmelzpunkt gemessen, nähern sich wieder mit wachsendem Kohlenstoffgehalte einem Grenzwerte (0,80) und sind durchgängig etwas höher als in der vorigen Reihe.

Verhalten. In chemischer Beziehung stehen die Acetylene den Olefinen näher als den Paraffinen, insofern als sie wie erstere ungesättigt und daher additionsfähig sind.

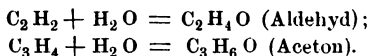
1. Sie vereinigen sich bei der Addition entweder mit zwei Atomen Wasserstoff oder Halogen, resp. einem Molekül Halogenwasserstoff zu Olefinen resp. deren Substitutionsproducten, z. B.:



oder mit vier Atomen Wasserstoff oder Halogen, oder zwei Molekülen Halogenwasserstoff zu Paraffinen bzw. Substitutionsproducten derselben:

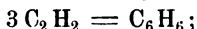


Wie manche Olefine vereinigen sich verschiedene Glieder dieser Reihe unter dem Einflusse verdünnter Säuren mit Wasser, z. B. giebt Allylen, C_3H_4 : Aceton, C_3H_6O ; Acetylen: Crotonaldehyd, C_4H_6O (intermediär wohl Acetaldehyd, C_2H_4O). Wie bei den Olefinen werden als Zwischenproducte Aetherschwefelsäuren (s. d.) anzunehmen sein. Auch Quecksilberchlorid und andere Quecksilbersalze bewirken solche Hydratisirung:



2. Auch die Polymerisationsfähigkeit ist einigen Acetylenkohlenwasserstoffen eigenthümlich. So verwandelt sich

Acetylen beim Durchleiten durch eine bis zum Weichwerden erhitzte Glasröhre in Benzol (wichtige Synthese des letzteren):



nebenher entstehen auch C_8H_8 , C_{10}H_8 u. a. S. Analog giebt das Allylen, C_3H_4 , durch Behandeln mit Schwefelsäure und wenig Wasser Mesitylen, C_9H_{12} (s. Benzolderivate).

3. Als eigenthümliche Reaction tritt für das Acetylen und einen Theil seiner Homologen die Fähigkeit hinzu, mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung oder alkoholischer Silbernitratlösung bei gewöhnlicher Temperatur (rothbraune resp. gelbweissliche) Niederschläge zu liefern, z. B. $\text{C}_2\text{Cu}_2 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_2\text{Ag}_2 + \text{H}_2\text{O}$, welche explosiv sind und durch Säuren unter Rückbildung der Kohlenwasserstoffe zersetzt werden.

Auch metallisches Kalium oder Natrium kann an Stelle des Wasserstoffs eintreten; so liefert Acetylen beim Erhitzen mit Natrium die Verbindungen C_2HNa und C_2Na_2 , die durch Wasser oder Säuren wieder unter Abscheidung von Acetylen zersetzt werden.

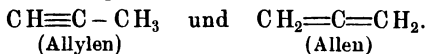
Jedoch geben nicht alle Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ solche Metallverbindungen, sondern nur die eigentlichen Homologen des Acetylens (welche dreifache Bindung enthalten, s. unten).

Constitution. Für das Acetylen, C_2H_2 , nimmt man auf Grund der bei Aethylen entwickelten Gesichtspunkte die Constitutionsformel:



an, nach welcher die beiden Kohlenstoffatome durch dreifache Bindung zusammenhängen.

Für eine Verbindung C_3H_4 mit offener Kohlenstoffkette sind alsdann die beiden folgenden Constitutionsformeln denkbar:



(Allylen)

(Allen)

Nun existiren thatsächlich zwei Kohlenwasserstoffe C_3H_4 . Nur einer von ihnen, das Allylen, giebt Metallverbindungen. Man hat daher dieses als das eigentliche Homologe des Acetylens zu betrachten und in ihm, der ersteren der obigen Formeln entsprechend, dreifache Kohlenstoffbindung anzunehmen, hingegen dem Allen die zweite der obigen Formeln (mit zwei doppelten Bindungen) zuzuschreiben. Die Constitution der durch Brom entstehenden Tetrabrompropane entspricht dieser Auffassung.

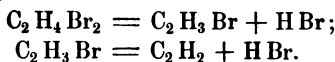
Hiernach ist die Fähigkeit, Metallverbindungen zu erzeugen, an das Vorhandensein der Gruppe $\text{—C}\equiv\text{CH}$ gebunden.

Ist die Gruppe $\text{—C}\equiv\text{C—}$ beiderseits an Kohlenstoff gebunden, enthält sie also kein direct gebundenes Wasserstoffatom, so entstehen keine Metallverbindungen mehr.

Bei den höheren Homologen können die Isomeriefälle sowohl durch einen verschiedenen Ort der dreifachen Kohlenstoffbindung im Molecül, als auch durch Anwesenheit zweier doppelten Bindungen und verschiedenen Ort derselben bedingt sein. Zur Feststellung der Constitution einer Verbindung dienen die event. Bildung von Metallverbindungen und das Verhalten bei der Oxydation (s. S. 55, u. Oxyd. d. Butylene).

Bildungsweisen. 1. Bei der trockenen Destillation von Holz, Braunkohle, Steinkohle etc. neben den bereits früher beschriebenen Kohlenwasserstoffen; z. B. enthält das Leuchtgas Acetylen, Allylen und Crotonylen.

2. Aus den *Halogenverbindungen* $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{X}_2$ und $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{X}$ (am besten den Bromverbindungen) durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge:



Ferner aus den ungesättigten Alkoholen, $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$, durch Abspaltung von Wasser.

3. Aus den Säuren der Fumarsäurereihe durch Electrolyse (*Kekulé*).

4. Beim Erhitzen mit trockenem Kali einerseits, mit Natrium andererseits werden gewisse Acetylenkohlenwasserstoffe in Isomere verwandelt.

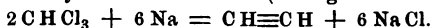
Das Acetylen speciell entsteht ferner:

5. Aus seinen *Elementen*, wenn man zwischen Kohlenspitzen in einer Atmosphäre von Wasserstoff den electrischen Flammenbogen überströmen lässt (*Berthelot*).

6. Aus C_2Ca oder C_2K_2 durch Zersetzung mit Wasser.

7. Bei der *unvollständigen Verbrennung* vieler kohlenstoffhaltigen Verbindungen (z. B. in der zurückgeschlagenen Flamme eines *Bunsen'schen Brenners*).

8. Aus *Chloroform* und Natrium (oder glühendem Kupfer):



9. Aus *Aethan*, Aethylen, Methan, in der Glühhitze oder durch Einwirkung des Inductionsfunken (s. S. 46 und 58).

Acetylen, C_2H_2 . Wurde zuerst von *Davy* 1839 unrein (aus C_2Ca), 1849 von *Berthelot* rein dargestellt. Im Leuchtgas vorhanden

(0,06 Proc.). Beste Darstellung aus Aethylenbromid nach Bildungsweise 2. Gas; bei 1° unter 48 Atmosphären Druck flüssig. Brennt mit leuchtender und stark russender Flamme. Riecht eigenthümlich unangenehm. Löst sich im gleichen Volumen Wasser, in $\frac{1}{6}$ Vol. Alkohol. Ist giftig und verbindet sich mit dem Hämoglobin des Blutes. Zerfällt durch explodirendes Knallquecksilber (unter Detonation) und durch den electrischen Funken in seine Elemente.

Vereinigt sich mit Wasserstoff beim Erhitzen unter dem Einflusse von Platinmohr zu Aethan, oder durch Behandeln seiner Kupferverbindung mit Zink und Ammoniak zu Aethylen. Ein Gemenge von Acetylen mit Sauerstoff explodirt heftig beim Entzünden. Chromsäure oxydirt Acetylen zu Essigsäure, Kaliumpermanganat zu Oxalsäure. Mit Stickstoff bildet es unter dem Einflusse des Inductionsfunken Cyanwasserstoff (s. d.); mit Chlor gemischt verpufft es, doch sind additionelle Verbindungen (z. B. $C_2H_2Cl_2$) darstellbar. Durch die dunkelrothe Kupferverbindung, $C_2Cu_2 + H_2O$ (vielleicht $C_2H-Cu-Cu[OH]$), ist noch $\frac{1}{200}$ mg nachweisbar. Dieselbe explodirt durch Schlag und beim Erhitzen auf wenig über 100°.

Allylen, C_3H_4 , $= CH_2-C\equiv CH$, ist darstellbar aus Propylenbromid, $C_3H_6Br_2$ (gleich $CH_3-CHBr-CH_2Br$). Dem Acetylen sehr ähnlich.

Allen, C_3H_4 , $= CH_2=C=CH_2$, ist darstellbar durch Electrolyse von Itaconsäure. Gasförmig. Giebt keine Metallverbindungen.

Crotonylen, C_4H_6 , ist im Leuchtgas enthalten und aus Erythrit durch Jodwasserstoff darstellbar. Isomer oder identisch damit ist das

Pyrrolylen, C_4H_6 , $= CH_2=CH-CH=CH_2$, ein aus Pyrrolidin darstellbarer Kohlenwasserstoff (s. dieses und B. 18, 2077).

Piperylen, C_5H_8 , $= CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$, ist aus Piperidin erhalten worden (B. 16, 2059).

Isopren, *Hemiterpen*, C_5H_8 , wohl $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$, Siedepunkt 37°, ist nahe verwandt mit den Terpenen, aus welchen es pyrogen entsteht und in welche es durch Polymerisirung übergeht.

Diallyl, *Hexin*, C_6H_{10} , $= CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$. Aus Allyljodid und metallischem Natrium. Siedepunkt 59°. Geruch durchdringend ätherisch und rettigartig. Giebt keine Metallverbindungen.

Conylen, C_8H_{14} (wohl Isopropylpiperylen), Siedepunkt 125°, entsteht aus Coniin (B. 14, 710).

Die **hochmolecularen** Kohlenwasserstoffe dieser Reihe mit 12, 14, 16, 18 Atomen Kohlenstoff sind von *Krafft* aus den entsprechenden Olefinen nach Bildungsweise 2. dargestellt worden.

Isomer mit diesen Kohlenwasserstoffen sind gewisse Hydroderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe, z. B. Tetrahydroxylol, C_8H_{14} ; Dekahydronaphtalin, $C_{10}H_{18}$ (s. aromatische Verbindungen).

D. Kohlenwasserstoffe, $C_n H_{2n-4}$ und $C_n H_{2n-6}$.

Unter den noch wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffen, denen man zum Theil die Endung „on“ („Hexon“) gegeben hat, verdienen Erwähnung:

1. **Diacetylen**, $C_4 H_2$, $= CH \equiv C - C \equiv CH$. Wird aus dem Ammonsalze der Diacetylendicarbonsäure erhalten, indem man dasselbe durch Erwärmen mit ammoniakalischer Kupferlösung in die Kupferverbindung des Diacetylens verwandelt und diese mit Cyankalium erwärmt. Eigenthümlich riechendes Gas, welches eine gelbe, schon feucht beim Reiben explodirende Silberverbindung liefert (*Baeyer*, B. 18, 2269).

2. **Dipropargyl**, $C_6 H_6$, $= CH \equiv C - CH_2 - CH_2 - C \equiv CH$, wird dargestellt aus Diallyl, $C_6 H_{10}$, durch Addition von Brom (Br_4) und Abspaltung von 4 Mol. Bromwasserstoff. Siedepunkt 85° . Giebt Kupfer und Silberverbindungen; addirt acht Atome Brom etc. Verdient besonderes Interesse wegen seiner Isomerie mit Benzol. Gleichfalls isomer mit Benzol ist ein anderer

3. **Kohlenwasserstoff**, $C_6 H_6$, gleich $CH_3 - C \equiv C - C \equiv C - CH_3$ (B. 20, Ref. 564).

4. **Tropiliden**, $C_7 H_8$, S.-P. 114° , aus Tropin (Ann. 217, 133).

II. Halogensubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe.

(Siehe nebenstehende Tabelle.)

A. Halogenderivate der Grenzkohlenwasserstoffe.

Allgemeine Eigenschaften. Nur wenige Verbindungen dieser Classe, wie $CH_3 Cl$, $C_2 H_5 Cl$, $CH_3 Br$, sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, die meisten anderen sind flüssig, diejenigen mit sehr hoher Kohlenstoffatomzahl im Molecül sind fest. Auch solche, welche eine grössere Anzahl von Halogenatomen enthalten, z. B. CJ_4 , $C_2 Cl_6$, sind fest, und unter diesen am ersten die Jodverbindungen, welche unter analogen Verhältnissen auch beträchtlich höheren Siedepunkt als die Brom- (und diese wieder einen höheren als die analogen Chlor-)verbindungen besitzen; z. B. $C_2 H_5 J$, Siedepunkt 72° ; $C_2 H_5 Br$, Siedepunkt 39° ; $C_2 H_5 Cl$, Siedepunkt 12° . Unter vergleichbaren Bedingungen liegt, für je ein Halogenatom, der Siedepunkt der Jodide etwa 50° (40 bis 60°), der der Bromide etwa 22° (20 bis 24°) höher als jener der Chloride.

Methanreihe				Aethylenreihe	S.P.
Monoderivate	S.P.	Biderivate	Sm.-P.		
CH_3Cl , Methylchlorid . . CH_3Br , Methylbromid . . CH_3J , Methyljodid . . .	-22^0 $+4^0$ 44^0	CH_2Cl_2 , Methylenchlorid . CH_2Br_2 , Methylenbromid . CH_2J_2 , Methylenjodid . .	 $+4^0$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, Vinylchlorid . . (Chloräthylen) $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$, Vinylbromid . . $\text{C}_2\text{H}_3\text{J}$, Vinyljodid . . .	-18^0 23^0 56^0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, Aethylchlorid . . $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, Aethylbromid . . $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Aethyljodid . . .	12^0 39^0 72^0	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, Br_2 , J_2 , je zwei Isomere: { Aethylenchlorid { Aethylidenchlorid { Aethylenbromid { Aethylidenbromid	 $+9^0$	$\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$, Allylchlorid . . . $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$, Allylbromid . . . $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$, Allyljodid	46^0 70^0 101^0
{ je 2 Isomere, z. B. $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$, Normalpropyl- Br , J , jodid { Isopropyljodid . .	102^0 89^0	Triderivate.		$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, Dichloräthylen . C_2HCl_3 , Trichloräthylen . C_2Cl_4 , Tetrachloräthylen	55^0 88^0 121^0
{ je 4 Isomere, z. B. $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$, 1. norm. primär. Br , J , 2. Iso., primäres 3. secundäres . 4. tertiäres Butyljodid .	130^0 120^0 117^0	CHCl_3 , Chloroform . . . CHBr_3 , Bromoform . . . CHI_3 , Jodoform $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$, Methylchloroform $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$, Trichlorhydrin .	-70^0 $+2^0$ 119^0 74^0 158^0	Acetylenreihe.	
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$, Isoamylchlorid . J , Isoamyljodid . . . $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$, Hexylchlorid . etc.	101^0 147^0 126^0	Höhere Substitutions- producte.	fest 185^0	C_2HCl , Monochloracetylen C_2HBr , Monobromacetylen	Gas Gas

Die Anfangsglieder haben in flüssiger Form theilweise zunächst ein höheres specifisches Gewicht als Wasser, z. B. CH_3J , Spec. Gew. 2,2; $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, Spec. Gew. 1,47. Mit zunehmender Kohlenstoffatomzahl werden die Substanzen indessen mehr paraffinähnlich (indem der Einfluss des Halogens zurücktritt) und demgemäss leichter als Wasser.

Die Substitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe sind in Wasser (fast oder ganz) unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich, damit oft in jedem Verhältniss mischbar, und auch in Eisessig löslich. Sie besitzen oft einen süsslichen, ätherischen Geruch, der mit der Flüchtigkeit abnimmt. Sie sind meist brennbar: Methyl- und Aethylchlorid brennen mit grünesäumter Flamme, während Jodäthyl und Chloroform nur schwierig entzündbar sind. Manche Glieder der Reihe mit ein oder zwei Kohlenstoffatomen bewirken eingeathmet Gefühl- oder Bewusstlosigkeit, z. B. CHCl_3 , CH_2Cl_2 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ und C_2HCl_5 .

Das Halogen ist in allen diesen Verbindungen fester als in den anorganischen Salzen gebunden, so dass ein Zusatz von Silbernitrat zur alkoholischen Lösung der Chlorverbindungen, z. B. Chloroform, keinen Niederschlag von Chlorsilber bewirkt. Immerhin ist in ihnen das Halogen meistens leicht gegen andere Elemente oder Gruppen austauschbar, weshalb sie für organische Reactionen theilweise hervorragende Wichtigkeit besitzen. Es gilt dies zumal von den Jod- und Bromverbindungen, weil sie reactionsfähiger sind wie die Chloride; so reagirt Bromäthyl in der Siedehitze und Jodäthyl schon in der Kälte mit Silbernitrat. Zudem sind sie wegen ihrer minder grossen Flüchtigkeit leichter zu handhaben.

In allen Halogenderivaten kann das Halogen durch Rückwärtssubstitution wieder gegen Wasserstoff ersetzt werden, z. B. durch Natriumamalgam, durch Zinkstaub und Salzsäure oder Essigsäure; oder durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (s. Bildungsweise B. 1, S. 43).

Von Fluorverbindungen sind bis jetzt nur einzelne bekannt.

Bildungsweisen. 1. Durch *Substitution*.

Chlor und Brom wirken meist direct substituierend (s. S. 41). Bei den gasförmigen Kohlenwasserstoffen ist die Einwirkung schon in der Kälte eine sehr energische; so wirkt Chlor auf

Methan leicht unter Explosion ein, so dass Verdünnung durch Kohlensäure nothwendig ist. Bei den höhermolecularen Kohlenwasserstoffen ist Erwärmen erforderlich.

Der Eintritt des ersten Halogenatoms erfolgt am leichtesten; die Schwierigkeit der Einführung wächst mit der Anzahl der bereits vorhandenen Halogenatome. Die Einwirkung des Halogens wird durch Sonnenlicht und durch Gegenwart von Jod erleichtert. Aus den höheren Kohlenwasserstoffen entstehen meist zwei isomere Monosubstitutionsproducte. Der erwähnte Zusatz von Jod dient zum Uebertragen des Chlors, welches dadurch zu Dreifach-Chlorjod verflüssigt wird und als solches wirkt ($\text{JCl}_3 = \text{JCl} + \text{Cl}_2$). Zum Uebertragen von Chlor dienen auch Antimonpentachlorid und ähnliche Chloride, ferner Eisenchlorid, welches auch in gleicher Weise vortrefflich zur Bromirung (und Jodirung) verwendbar ist (B. 18, 2017; Anu. 231, 195). Zur durchgreifenden Chlorirung sättigt man bei Jodgegenwart wiederholt mit Chlor und erhitzt im Rohre auf höhere Temperatur.

Aus Methan entstehen der Reihe nach alle Substitutionsproducte bis zu CCl_4 .

Aethan liefert zunächst Chloräthyl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, dann Aethylidenchlorid, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, u. s. f., schliesslich C_2Cl_6 .

Aus Propan entsteht zunächst Normalpropylchlorid, $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$, schliesslich C_3Cl_8 . Letzteres zerfällt bei durchgreifender Chlorirung in C_2Cl_6 und CCl_4 , das Perchloräthan desgleichen in 2 Mol. CCl_4 . Beim Versuch einer durchgreifenden Chlorirung von Butan und höheren Kohlenwasserstoffen tritt stets ein analoger Zerfall des Molecüls ein.

CBr_4 und andere ähnliche Verbindungen sind in Bromderivate des Benzols überführbar.

Jod wirkt selten direct substituierend ein, da bei eventueller Substitution Jodwasserstoff entstehen müsste, welcher dann nach Seite 43 wieder rückwärts substituieren würde. Zum Eintritt einer Reaction ist daher der entstehende Jodwasserstoff durch Jodsäure oder Quecksilberoxyd zu entfernen. Die Jodsubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe werden meist indirect (nach 2. oder 3.) gewonnen.

2. Aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Dieselben verbinden sich nach S. 60 leicht mit Halogen oder Halogenwasserstoff.

Auf diese Weise entstehen natürlich keine Methanderivate.

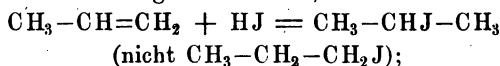
Aethylen giebt mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff: Aethylchlorid, -bromid, -jodid, also Monosubstitutionsproducte des Aethans. Mit Chlor etc. giebt es Bisubstitutionsproducte.

Die durch Chlor entstehende Verbindung $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ heisst Aethylenchlorid, und ist *isomer* mit dem aus Aethylchlorid

durch weitere Chlorirung entstehenden Aethylidenchlorid. (Erklärung dieser Isomerie s. S. 73.)

Propylen vereinigt sich mit Jodwasserstoff zu Isopropyljodid, C_3H_7J , welches durch Abspaltung von Jodwasserstoff wieder in Propylen übergeführt wird. Dasselbe Propylen entsteht aber auch aus einer dem Isopropyljodid *isomeren* Verbindung, dem normalen Propyljodid (wie natürlich auch aus dem oben erwähnten normalen Propylchlorid) durch Jod- (resp. Chlor-) wasserstoff-Abspaltung, so dass indirect das normale Propyljodid- (chlorid) in das Isopropyljodid überführbar ist (s. S. 71). Analog entstehen aus den drei Butylenen zwei Butyljodide, nämlich secundäres und tertiäres Butyljodid, und diese, wie die zwei anderen ausserdem existirenden Butyljodide (s. S. 72) liefern durch alkoholische Kalilauge umgekehrt jene Butylene, so dass die beiden letzteren Butyljodide in die beiden ersteren isomeren Jodide überführbar sind. Weiteres S. 72.

Wie das Studium der Constitution der entstandenen Verbindungen zeigt, tritt das Halogen bei diesen additionellen Reactionen stets an dasjenige Kohlenstoffatom, an welches die wenigsten Wasserstoffatome gebunden sind, z. B.:

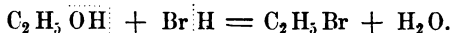


es entstehen daher von C_3H_7X an so nur „secundäre“ und „tertiäre“ Verbindungen.

Die Namen „primäre, secundäre, tertiäre“ Verbindungen beziehen sich auf die Namen der betreffenden (primären, secundären und tertiären) Alkohole, aus welchen erstere nach Bildungsweise 3a) erhalten werden können.

3. Aus sauerstoffhaltigen Verbindungen.

a) Aus den Alkoholen $C_nH_{2n+1}.OH$. In diesen kann das Hydroxyl, OH (s. S. 17 und 80), leicht gegen Chlor, Brom, Jod unter dem Einfluss von Halogenwasserstoffsäure ausgetauscht werden, z. B.:



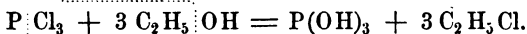
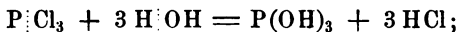
Bei solchem Austausch nimmt das Halogen die Stelle des Hydroxyls ein, so dass die Constitution der Halogenproducte derjenigen der verwendeten Alkohole entspricht.

Bei der Einwirkung dieser Säuren tritt indessen ein Gleichgewichtszustand ein, da auch im umgekehrten Sinne obiger

Gleichung eine Reaction vor sich geht; man muss daher zur Darstellung einen grossen Ueberschuss von Halogenwasserstoff anwenden (z. B. mit dem Gas sättigen, in eine Röhre einschmelzen und erhitzen), oder das sich bildende Wasser durch Schwefelsäure oder Chlorzink wegnehmen etc.

Chlormethyl und -äthyl werden leicht durch Destillation des betr. Alkohols mit Kochsalz und Schwefelsäure, oder durch Einleiten von Salzsäuregas in den erhitzten Alkohol, in welchem das halbe Gewicht Zinkchlorid gelöst ist, erhalten (*Groves*).

Zum Austausch von Hydroxyl gegen Chlor sind ferner die Chlorverbindungen des Phosphors verwendbar, welche sich mit Alkoholen ähnlich wie mit Wasser umsetzen:



Besonders häufig wird Fünffach-Chlorphosphor zu diesem Zwecke benutzt, welcher dabei in der Regel in Phosphoroxychlorid übergeht:



Auch Phosphoroxychlorid wird zuweilen angewendet.

Besonders wichtig ist die Verwendung von Halogenverbindungen des Phosphors zur Darstellung der Brom- und Jodverbindungen. Man braucht erstere zu diesem Zweck nicht vorher darzustellen, sondern lässt Phosphor und Brom oder Jod bei Gegenwart des Alkohols langsam zusammentreten:



b) Auch aus mehrwerthigen Alkoholen erhält man Halogensubstitutionsproducte, z. B. aus Glycerin, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, durch Phosphorpentachlorid Trichlorhydrin, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$, oder durch Jod und Phosphor je nach den Bedingungen (S. 72) Isopropyljodid, $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$, oder Allyljodid, $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$. Aus Mannit, $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6$, entsteht durch Jodwasserstoff Hexyljodid, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{J}$, indem Jodwasserstoff gleichzeitig reducirend wirkt.

c) Aus Aldehyden und Ketonen (s. d.) entstehen durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid Dichlorsubstitutionsproducte, z. B. Aethylenchlorid, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, aus Aldehyd, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$; Acetonchlorid, $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$, aus Aceton, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.

d) Aus Säuren sind zuweilen Halogensubstitutionsproducte durch Austausch von O und OH gegen drei Chloratome dargestellt worden

4) Die Chlor- und Bromverbindungen entstehen öfters aus den Jod- bzw. auch Bromverbindungen, indem man durch Behandeln mit einem stärkeren Halogen das schwächere aus ihnen *verdrängt*, so z. B. Isopropylbromid aus Isopropyljodid; CH_2Br_2 aus CH_2J_2 ; auch durch Behandlung mit Mercurichlorid oder Stannichlorid, also durch doppelten *Austausch*. Umgekehrt lassen sich die Chlor- oder Bromverbindungen in Jodverbindungen überführen durch Erhitzen mit Jodnatrium, z. B. in alkoholischer Lösung (B. 18, 519), Jodkalium, trockenes Jodcalcium (B. 16, 392), ferner durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure.

Fluorverbindungen entstehen analog aus Fluorsilber und Jodalkyl.

5) *Specielle Bildungsweisen*, s. CH_3Cl , CHCl_3 , CHJ_3 .

1. Monosubstitutionsproducte.

1. *Methylverbindungen*, CH_3X . **Chlormethyl**, CH_3Cl (*Dumas* und *Peligo*t, aus CH_4O , 1836). Darstellung aus Methylalkohol, Chlorzink und Salzsäure, s. S. 69; ferner durch Destillation der Schlempe der Zuckerfabriken und Erhitzen des gebildeten salzsauren Trimethylamins, $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HCl}$, auf 360° (*Vincent*). Farbloses, ätherisch riechendes Gas. Siedepunkt -22° . In Wasser wenig löslich (4 Vol. in 1 Vol.), leichter löslich in Weingeist. Verwendung zur Kälteerzeugung, zur Extraction von Blumenparfüms, in der Farbstoffindustrie zur Methylierung von Farbstoffen. Brennt mit grün gesäumter Flamme.

Methylbromid, CH_3Br (*Bunsen* 1844 aus Kakodylverbindungen). Darstellung aus Methylalkohol, Phosphor und Brom. Siedepunkt $+4,5^\circ$, Specif. Gew. 1,73 bei 0° . Riecht wie Chlormethyl angenehm ätherisch, an Chloroform erinnernd; schmeckt brennend, und ist nur schwierig brennbar.

Methyljodid, CH_3J (*Dumas* und *Peligo*t). Darstellung aus Methylalkohol, Phosphor und Jod. Siedepunkt 44° , Specif. Gew. 2,27 bei 25° . Wird es mit der 16-fachen Menge Wasser auf 100° erhitzt, so entstehen Methylalkohol und Jodwasserstoff. Nur schwierig entzündlich.

2. *Aethylverbindungen*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$. **Aethylchlorid**, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (*Basilius Valentinus*: „Spiritus salis et vini“, oder „versüsster Weingeist“). Bildung aus Aethan durch Chlor (*Schorlemmer*) s. S. 47 und 66. Darstellung nach *Groves* (1874) s. S. 68. Ent-

steht bei der Fabrikation des Chlorals als Nebenproduct. Leicht comprimirbares Gas (Siedepunkt $+12^{\circ}$), das mit grün gesäumter Flamme brennt.

Aethylbromid, C_2H_5Br (*Serullas* 1827). Darstellung aus Alkohol durch Phosphor und Brom, auch durch Bromkalium und Schwefelsäure. Brennt mit schön grüner, nicht russender Flamme, welche Bromdämpfe ausstösst. Wirkt wie Aether als Anästheticum.

Aethyljodid, C_2H_5J (*Gay-Lussac* 1815). Darstellung aus Alkohol (von 90 Proc.), Phosphor und Jod. Farblose, eigenthümlich ätherisch und etwas lauchartig riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedepunkt 72° , Specif. Gew. 1,94. In Wasser fast unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar, nur schwierig entzündlich. Wird es mit Wasser auf 100° erhitzt, so setzt es sich zu Alkohol und Jodwasserstoff um, analog Jodmethyl. Chlor verwandelt es in Chloräthyl, Brom in Bromäthyl. Am Licht scheidet es Jod aus. Verwendung zu Inhalationen bei Asthma.

Aethylfluorid, C_2H_5F . Bei -48° flüssiges Gas von ätherischem Geruch, das mit blauer Flamme brennt und Glas nicht angreift.

3. Propyl- und Isopropylverbindungen, C_3H_7X .

Von den Verbindungen C_3H_7X existiren je zwei isomere Formen, die Normal-Propyl- und die Iso-Propylverbindungen, von denen die ersteren etwas höher siedend, als die entsprechenden letzteren. Jenen kommt die Constitutionsformel $CH_3-CH_2-CH_2X$ zu wegen ihrer Darstellbarkeit aus Normal-Propylalkohol (S. 90), letztere besitzen die Constitution $CH_3-CHX-CH_3$ wegen ihrer Ableitbarkeit vom Isopropylalkohol (S. 90) und damit vom Aceton (s. d.), von Substanzen, deren Constitution leicht zu ermitteln ist.

Auch der Theorie nach sind nur diese beiden Fälle möglich, da das Propan, $CH_3-CH_2-CH_3$, nur zwei Arten von Wasserstoffatomen enthält und gegen Halogen austauschen kann, nämlich 1) sechs, welche an die beiden Endkohlenstoffatome, und 2) zwei, welche an das mittelständige Kohlenstoffatom gebunden sind.

Uebergang der normalen in die Isoverbindungen siehe S. 67.

Normal-Propylchlorid, siehe S. 67 und Tabelle S. 65.

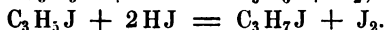
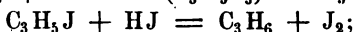
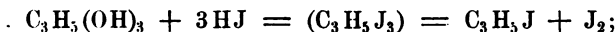
Normales Propylbromid geht bei 280° (unvollständig) in

Isopropylbromid über. Desgleichen wandelt sich ersteres beim Erhitzen mit Bromaluminium direct in letzteres um; intermediär entsteht eine Aluminiumverbindung (*Kekulé-Schrötter*).

Das **Normalpropyljodid** entsteht aus dem zugehörigen Alkohol.

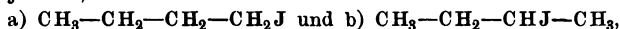
Physicalische Charaktere obiger Verbindungen s. Tab. S. 65.

Das **Isopropyljodid** wird dargestellt aus Glycerin, Phosphor und Jod (s. S. 69; das dort erwähnte Allyljodid ist Zwischenproduct, ausserdem entsteht Propylen):



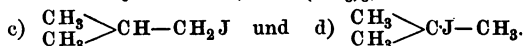
4. **Butylhalogenverbindungen**, C_4H_9X , existiren bereits in je vier isomeren Formen, die auch zum Theil im Siedepunkt beträchtlicher (bis 30°) unter einander differiren.

In der That lässt die Theorie die Existenz von vier Isomeren, z. B. Butyljodiden, vorhersehen. Vom Normal-Butan leiten sich ab:



Normal-Butyljodid (*Linnemann*) **secundäres Butyljodid**
dem entsprechend, dass auch in diesem Kohlenwasserstoffe zwei Arten von Wasserstoffatomen: a) an endständige und b) an mittelständige Kohlenstoffatome gebundene, vorhanden sind.

Vom Trimethylmethan, $CH\equiv(CH_3)_3$, leiten sich analog ab:



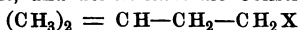
Isobutyljodid (*Wurtz*) **tertiäres Butyljodid** (*Butlerow*)

Die *Constitution* dieser vier Verbindungen folgt u. A. aus derjenigen der zugehörigen vier Butylalkohole (S. 91), aus welchen sie sich durch Halogenwasserstoff (HJ) darstellen lassen.

Bezüglich der Umwandlung von a in das Isomere b, und von c in d siehe S. 68. Das Isobutylbromid geht schon beim blossen Erhitzen auf 230 bis 240° in die tertiäre Verbindung über, was durch intermediäre Bildung von Butylen zu erklären ist.

Die *Isobutylverbindungen* sind am leichtesten darstellbar (aus Isobutylalkohol). Die *tertiären* zerfallen mit Wasser leicht in den zugehörigen Alkohol und Halogenwasserstoff, das Jodid schon in der Kälte. Constitution des tertiären Butyljodids s. auch Seite 49.

5. Von *Isomeren* $C_5H_{11}X$, z. B. **Amylchlorid**, sind bereits acht denkbar (sechs Amylchloride sind bekannt). Unter ihnen sind hervorzuheben **Isoamylchlorid**, **-bromid** etc., Verbindungen, die man aus Isoamylalkohol erhält, und denen man die Constitution



zuschreibt.

6. Bekannt sind ferner analoge Verbindungen mit 6 bis 12 und mehr, ferner z. B. mit 16 und 30 Kohlenstoffatomen. Ein **secundäres Hexyljodid**, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CHJ}-\text{CH}_3$, entsteht aus Mannit oder Dulcit durch Jodwasserstoff und Phosphor.

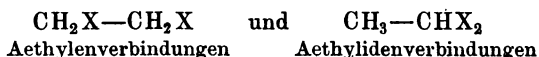
Cetylbromid und -jodid, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{J}$, sind bei mittlerer Temperatur erstarrende Flüssigkeiten.

2. Bisubstitutionsproducte.

1. **Methylenverbindungen**, CH_2X_2 . **Methylenchlorid**, CH_2Cl_2 , **Methylenbromid**, CH_2Br_2 , **Methylenjodid**, CH_2J_2 , sind farblose Flüssigkeiten, welche man aus den Trihalogensubstitutionsproducten durch partielle Rückwärtssubstitution oder aus den Monosubstitutionsproducten durch weitere Einführung von Halogen erhält. Siehe Tabelle S. 65.

2. Aethylen- und Aethylidenverbindungen, $\text{C}_2\text{H}_4\text{X}_2$.

Verbindungen $\text{C}_2\text{H}_4\text{X}_2$ sind in je zwei isomeren Formen bekannt, welchen man die Constitutionsformeln:



zuschreibt.

Die **Aethylenverbindungen** entstehen aus dem Aethylen durch Addition von Halogen; sowie aus dem Glycol, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ (s. d.), durch Halogenwasserstoff oder Halogenphosphor.

Aethylenchlorid, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (Oel der holländischen Chemiker, 1795): Siedepunkt 84° .

Aethylenbromid, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ (*Balard*), wird dargestellt durch Einleiten von Aethylen in kaltes Brom, und hat einen angenehm chloroformartigen Geruch. Schmelzpunkt $+9^\circ$, Siedepunkt 131° , Specif. Gew. >2 . Giebt bei langem Erhitzen mit viel Wasser auf 100° oder mit Kaliumcarbonat Glycol, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$.

Aethylenjodid, $\text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2$, ist fest und leicht zersetzlich.

Diese Verbindungen geben mit alkoholischem Kali Acetylen, und gehen durch Austausch der Halogenatome gegen Hydroxyle in Glycol über. Nun wird sich für letzteres die Constitution $\text{HO}\cdot\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ aus seinen Beziehungen zu Glycolchlorhydrin und Monochloressigsäure ergeben. Folglich sind auch im Aethylenchlorid etc. die beiden Halogenatome an die zwei verschiedenen Kohlenstoffatome gebunden.

Der speciellere Beweis ist der folgende:

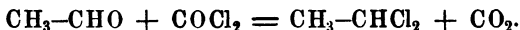
Man kann das Aethylenchlorid (durch Austausch von Chlor gegen Hydroxyl) überführen in das auch aus Glycol durch Salzsäure entstehende Glycolchlorhydrin, $C_2H_4(OH)Cl$, und dies oxydiren zu Monochloressigsäure:



Da nun in letzterer Hydroxyl und Chlor sich an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen befinden, so muss dasselbe auch beim Glycolchlorhydrin, also bezüglich der Chloratome beim Aethylenchlorid der Fall sein.

Die *Aethylidenverbindungen*, auch *Aethidenverbindungen* genannt, entstehen aus dem Aldehyd (Paraldehyd) durch Austausch des Sauerstoffs gegen Halogen mittelst Halogenphosphor.

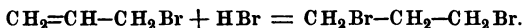
Aethylidenchlorid, *Aethidenchlorid*, $CH_3.CHCl_2$, wird aus Aldehyd, bequemer mittelst Phosgen, $COCl_2$, dargestellt:



Es bildet sich auch aus Chloräthyl durch weitere Chlorirung und entsteht als Nebenproduct bei der Chloralbereitung. Sein Siedepunkt (57°) liegt niedriger als der des Aethylenchlorides (84°). Es ist ein Anästheticum.

3. *Propylen- und Trimethylenverbindungen*, $C_3H_5X_2$. Die Verbindungen dieser Zusammensetzung, welche aus Propylen durch Halogenaddition entstehen, haben unsymmetrische Constitution, z. B. **Propylenchlorid**, $CH_3-CHCl-CH_2Cl$ (s. Tabelle).

Innen isomer sind die symmetrisch constituirten *Trimethylen-derivate*, von denen das **Trimethylenbromid**, $CH_2Br-CH_2-CH_2Br$, synthetisch aus Allylbromid durch Addition von Bromwasserstoff entsteht (*Erlenmeyer*):



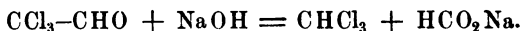
3. Trisubstitutionsproducte.

Chloroform, $CHCl_3$ (1831 *Liebig* u. *Soubeiran*, Formel festgestellt durch *Dumas* 1835).

Bildung. 1. Aus Methan und Methylchlorid nach S. 66.

2. Aus Alkohol durch Erwärmen mit Chlorkalk und Wasser.

3. Aus Chloral oder Chloralhydrat (s. d.) durch Erwärmen mit wässerigen Alkalien, neben ameisensaurem Alkali:

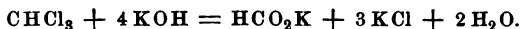


Letztere Bildungsweise ist die beste Darstellungsweise für reines Chloroform. Das Entstehen des Chloroforms aus Alkohol

mittelst Chlorkalk dürfte auf vorherige Bildung von Chloral (durch Einwirkung von Chlor auf Alkohol) zurückzuführen sein.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit von eigenthümlich ätherischem Geruch und süßlichem Geschmack. In Wasser kaum löslich, unter -70° starr, bei $+61,2^{\circ}$ siedend. Specif. Gew. 1,527. Es löst Fette, Harze, Kautschuk, Jod (purpurfarben) etc. Es ist ein wichtiges Anästheticum (*Simpson*, Edinburg 1848).

Chromsäure führt es in Phosgen über. Kaliumamalgam bewirkt die Bildung von Acetylen. Kali zersetzt es zu Ameisensaurem und Salzsäurem Salz:



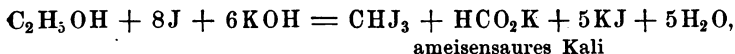
Durch Ammoniak bei Rothgluth entstehen Cyanwasserstoff und Salzsäure:



Empfindlicher *Nachweis* des Chloroforms durch die Carbylaminreaction (s. Isonitrile).

Bromoform, CHBr_3 , ist zuweilen im käufl. Brom enthalten.

Jodoform, CHJ_3 (*Serullas* 1822; Formel durch *Dumas* festgestellt). *Darstellung* durch Erwärmen von Alkohol mit Jod und Alkali oder Alkalicarbonat:



oder durch Electrolyse einer alkoholischen Jodlösung. Es entsteht auch aus Aceton, Aldehyd, Milchsäure (überhaupt aus Verbindungen, welche die Gruppe $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—C}$ oder $\text{CH}_3\text{—CO—C}$ enthalten, *Lieben*), durch Alkali und Jod.

Eigenschaften. Gelbe hexagonale Tafeln; Schmelzpunkt 119° . Enthält nur 0,25 Proc. Wasserstoff; daher wurde der Wasserstoffgehalt früher übersehen. Geruch eigenartig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wichtiges Antisepticum.

Methylchloroform, $\text{CH}_3\text{—CCl}_3$, das Trichlorid der Essigsäure, wirkt ebenfalls als Anästheticum.

Glycerylchlorid, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$, Trichlorhydrin, erhält man aus Glycerin und Chlorphosphor (S. 69). Siedepunkt 158° .

Tribromhydrin, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_3$, ist gleichfalls bekannt; nicht hingegen die Jodverbindung $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}_3$, welche in statu nascendi, beim Versuch, sie aus Glycerin durch Jod und Phosphor darzustellen, in Allyljodid, $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$, und Jod zerfällt (s. S. 69 u. 72).

4. Höhere Substitutionsproducte.

Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4 . Siedepunkt 77° . Farblose Flüssigkeit. Darstellbar aus Chloroform oder Schwefelkohlenstoff und Chlor.

Tetrabromkohlenstoff, CBr_4 , Tafeln, unzersetzt siedend.

Tetrajodkohlenstoff, CJ_4 , fest, dunkelrothe Octaëder, zersetzt sich beim Erhitzen.

Perchloräthan, C_2Cl_6 , rhombische Tafeln von campherartigem Geruch. Schmilzt und siedet bei 185° .

B. Halogenderivate der ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Hierhin gehörige Verbindungen werden erhalten:

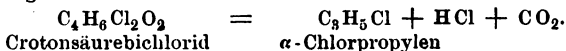
1) Aus Halogenderivaten der gesättigten Kohlenwasserstoffe durch partielle Entziehung von Halogenwasserstoff:



2) Durch unvollständige Sättigung wasserstoffärmerer Kohlenwasserstoffe mit Halogen oder Halogenwasserstoff, z. B.:



3) Aus Halogenadditionsproducten ungesättigter Säuren durch Behandlung mit Kaliumcarbonat:



4) Die Allylverbindungen $\text{C}_3\text{H}_5\text{X}$ entstehen aus Allylalkohol und Halogenwasserstoff resp. -phosphor.

Diese ungesättigten sind den entsprechenden gesättigten Substitutionsproducten sehr ähnlich, nur vermögen sie als Derivate ungesättigter Kohlenwasserstoffe noch Halogen oder Halogenwasserstoff zu addiren, und existiren in geometrisch isomeren Modificationen. — Zu erwähnen sind:

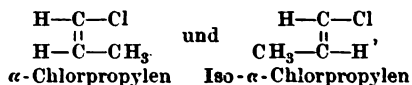
Bromäthylen, *Vinylbromid*, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br} = \text{CH}_2=\text{CHBr}$.

Allylchlorid, -bromid, -jodid, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$.

Diese Verbindungen sind von Wichtigkeit wegen ihrer Beziehung zu der in der Natur sich findenden Allylverbindungen nämlich Senföl und Knoblauchöl. Das Jodid wird aus Glycerin, Jod und Phosphor (s. o.) dargestellt, und daraus mittelst Quecksilberchlorid das Chlorid.

Ihnen isomer sind die **Propylenverbindungen**, z. B. α -Chlorpropylen, $\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CH}_3$, welches aus Crotonsäurebichlorid nach

Bildungsweise 3) entsteht. Hierbei bilden sich die beiden von der Theorie vorausgesehenen geometrischen Isomeren (*Wislicenus*, A. 248, 281), nämlich:



welche sich durch ihre verschiedene Reactionsfähigkeit und auch etwas durch ihren Siedepunkt unterscheiden.

Ein Aehnliches gilt für homologe Verbindungen.

Perchloräthylen, C_2Cl_4 , ist eine farblose Flüssigkeit; S.-P. 121°.

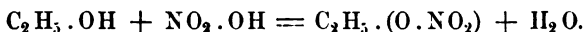
Monochloracetylen, C_2HCl , ist ein selbstentzündliches Gas.

Monobromacetylen, C_2HBr , ist ein an der Luft entzündliches Gas, und verbrennt mit purpurfarbener, stark russender Flamme.

Halogenverbindungen, welche mehrere verschiedene Halogene enthalten, sind gleichfalls bekannt.

III. Einwerthige Alkohole.

Als Alkohole bezeichnet man sauerstoffhaltige Verbindungen neutraler Reaction, welche mit Säuren ähnlich wie Basen unter Wasseraustritt zu Verbindungen zusammentreten können, welche letzteren den Salzen analog zusammengesetzt sind und „Ester“ oder „zusammengesetzte Aether“ genannt werden; z. B.:



Alkohole sind ferner durch Oxydation leicht in sauerstoffreichere resp. wasserstoffärmere Verbindungen (Aldehyde, Ketone, Säuren) überführbar, sie werden durch Halogene nicht substituirt, sondern oxydirt u. s. w.

Der Theorie nach leiten sich die Alkohole von den Kohlenwasserstoffen durch Eintritt von Hydroxyl an die Stelle von Wasserstoff ab (siehe S. 18 und 80).

Analog den ein- und mehrwerthigen Basen kennt man auch ein-, zwei-, drei- etc.-werthige Alkohole, je nach der Anzahl von Molecülen einbasischer Säuren, welche mit einem Molecül des Alkohols sich zu einem Ester vereinigen können.

Die mehrwerthigen Alkohole, z. B. Glycol, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$, Glycerin, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, Mannit, $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6$, werden erst später abgehandelt.

Die einwerthigen Alkohole können wiederum gesättigte oder ungesättigte sein, entsprechend den ihnen zu Grunde

liegenden Kohlenwasserstoffen. Die ungesättigten sind den gesättigten ganz ähnlich, indess durch ihre Additionsfähigkeit von ihnen verschieden.

A. Einwerthige gesättigte Alkohole, $C_n H_{2n+1} \cdot OH$.

(Siehe nebenstehende Tabelle.)

Die niedrigsten Glieder dieser Reihe sind farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten, die mittleren sind mehr ölig, die höchsten, vom Dodecylalkohol, $C_{12} H_{25} OH$, an, bei gew. Temperatur fest und paraffinähnlich. Gasförmige Alkohole sind unbekannt. Bei analoger Constitution (s. u.) erhöht sich der Siedepunkt ziemlich regelmässig, bei den Anfangsgliedern um etwa 19° , später um eine geringere Zahl.

Die Anfangsglieder der Reihe sind mit Wasser mischbar, die Löslichkeit in Wasser nimmt aber schnell ab: so ist Butylalkohol erst in 12 Thln., Amylalkohol, $C_5 H_{11} O$, in 40 Thln. Wasser (also nur noch wenig) löslich. Die höheren Glieder sind in Wasser nicht mehr löslich. Erstere werden aus der wässerigen Lösung durch Salze, z. B. Kaliumcarbonat oder Chlorcalcium, ausgeschieden („ausgesalzen“).

Das specifische Gewicht ist stets < 1 . Die höchsten Glieder (über C_{16}) sind nur noch im Vacuum unzersetzt destillirbar; bei gewöhnlichem Druck zerfallen sie in Olefine und Wasser. Die niedrigen Glieder besitzen einen weingeistigen; die etwas höheren (C_5) einen fuseligen Geruch und brennenden Geschmack; die höchsten Glieder sind paraffinähnlich, geschmack- und geruchlos.

Constitution und Isomerien; Eintheilung der Alkohole.

Von $C_3 H_8 O$ an sind die Alkohole vielfach in verschiedenen *isomeren* Modificationen bekannt; so giebt es zwei Propylalkohole, vier Butylalkohole, sieben Amylalkohole etc.

Nur ein Theil dieser Alkohole ist durch Oxydation in *Säuren*, $C_n H_{2n} O_2$, mit *gleich vielen Kohlenstoffatomen* überführbar, wobei als Zwischenproducte *Aldehyde*, $C_n H_{2n} O$, entstehen. Man nennt solche Alkohole **primäre**: z. B. primärer Propylalkohol, primärer Butyl- und Isobutylalkohol etc.

Eine andere Classe von Alkoholen ist *nicht* zu Säuren mit gleich vielen Kohlenstoffatomen oxydirbar, vielmehr entstehen bei

III. Einwerthige Alkohole.

79

	mögl.	bek.	Sm.-P.	S.-P.		Sm.-P.	S.-P.
Methylalkohol . . .	1	1		66°	Hexylalkohole . .	$C_6H_{13}OH$	157°
Aethylalkohol . . .	1	1	—130°	78°	Heptylalkohole .	$C_7H_{15}OH$	175°
Propylalkohole:	2	2		97°	Octylalkohole . .	$C_8H_{17}OH$	191°
1) normaler P. . . .					Nonylalkohole . .	$C_9H_{19}OH$	213°
2) Isopropylalkohol . .					Decylalkohole . .	$C_{10}H_{21}OH$	7° {119° ²⁾
Butylalkohole:	4	4		117°	Dodecylalkohole .	$C_{12}H_{25}OH$	24° {143°
1) normaler primärer B.				108°	Tetradecylalkohole	$C_{14}H_{29}OH$	38° {167°
2) Isobutylalkohol . .				99°	Hexadecylalkohole	$C_{16}H_{33}OH$	49° {189°
3) Methyläthylcarbinol					(Octylalkohole)	$C_{18}H_{37}OH$	59° {210°
4) Trimethylcarbinol .			+ 25°	83°	Octadecylalkohole	$C_{27}H_{55}OH$	79°
Amylalkohole:	8	7		137°	Cerylalkohol . .	$C_{30}H_{61}OH$ (?)	85°
1) normaler A.				130°	Myricylalkohol .		
2) Gährungs-A.				118°			
3) Methylpropylcarbinol							
etc.							

1) Das * giebt die Stellung des Hydroxyls an.

2) { = unter 15 mm Druck; die Siedepunkte von C_6 an beziehen sich auf die normalen primären Alkohole (s. u.).

der Oxydation zunächst, durch Austritt von zwei Atomen Wasserstoff, *Ketone*, $C_nH_{2n}O$, z. B. aus Isopropylalkohol Aceton, C_3H_6O . Solche Alkohole heissen **secundäre**: z. B. secundärer Butylalkohol. Durch weitere Oxydation geben die Ketone zwar Säuren, aber *nicht von gleichem*, sondern stets von *geringerem* Kohlenstoffatomgehalt, also unter Zerfall der Kohlenstoffkette.

Die dritte Classe von Alkoholen endlich, die **tertiären**, z. B. tertiärer Butylalkohol, vermögen durch Oxydation weder Aldehyde, noch Ketone, noch Säuren mit gleich vielen Kohlenstoffatomen zu bilden. Auch die tertiären Alkohole sind indessen zu Ketonen oder Säuren, aber *nur* zu solchen von *geringerem* Kohlenstoffatomgehalt, oxydirbar.

Constitution der Alkohole. In den einwerthigen Alkoholen spielt ein Wasserstoffatom eine andere Rolle, als die anderen. So ist es ersetzbar gegen Metalle (K, Na), und gegen Säureradical; es tritt bei der Einwirkung von Halogenwasserstoff zugleich mit dem Sauerstoffatom (als Wasser) aus, während die anderen Wasserstoffatome unangegriffen bleiben etc. Man nennt dieses Wasserstoffatom, welches auch schon in der Typentheorie (s. S. 14) von den anderen unterschieden wurde, das **typische** oder **extraradical** Wasserstoffatom. Es ist *nicht direct*, sondern durch *Vermittelung* des *Sauerstoffs* an Kohlenstoff gebunden, was auch daraus hervorgeht, dass die Alkohole aus den Monohalogensubstitutionsproducten der gesättigten Kohlenwasserstoffe darstellbar sind (s. S. 82). Dies ist für den Aethylalkohol bereits S. 18 genauer dargelegt worden.

Die Alkohole enthalten folglich ein Hydroxyl, OH, und somit ist ihre allgemeine Constitutionsformel $(C_nH_{2n+1}) \cdot OH$.

Der Theorie nach kann nun dieses Hydroxyl in einem Kohlenwasserstoffe entweder an die Stelle eines Wasserstoffatoms einer Methylgruppe treten: alsdann entsteht ein Alkohol, der die Gruppe $-CH_2 \cdot OH$ (Kohlenstoff einmal an anderen Kohlenstoff gebunden) enthält, z. B. CH_3-CH_2OH . Oder es kann ein Wasserstoffatom einer Methylengruppe $=CH_2$ ersetzt werden gegen Hydroxyl, so dass die entstehenden Verbindungen die Atomgruppe $=CH \cdot OH$ (Kohlenstoff zweimal an andere Kohlenstoffatome gebunden) besitzen. Endlich ist es möglich, dass in den Kohlenwasserstoffen mit verzweigter Kohlenstoffkette der Wasserstoff einer Methingruppe $\equiv CH$ (S. 28) ersetzt wird gegen Hy-

droxyl; die so entstehenden Verbindungen enthalten alsdann die Gruppe $\equiv\text{C}.\text{OH}$, in welcher der Kohlenstoff mit seinen übrigen drei Affinitäten an andere Kohlenstoffatome gebunden ist.

Nun sieht man leicht, dass eine Gruppe $-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{H}_2 \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix} \text{H}$ durch weitere Einführung von Sauerstoff schliesslich in die Gruppe $-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix} \text{H}$ übergehen kann. Diese letztere Gruppe, *Carboxyl* genannt, ist nun in den durch Oxydation der primären Alkohole entstehenden Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$, gleich $\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1}.\text{CO}_2\text{H}$, wie später nachzuweisen, enthalten.

Folglich sind es die **primären** Alkohole, in denen die Atomgruppe $-\text{CH}_2.\text{OH}$ enthalten ist.

Die Gruppe $\text{CH}.\text{OH}$ kann durch weitere Einführung von Sauerstoff in die Gruppe $=\text{C}=\text{O}$ (gleich $=\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{OH} \end{smallmatrix}$ minus H_2O), übergehen, welche Atomgruppierung den Ketonen (s. d.) eigenthümlich ist. Eine weitere Einführung von Sauerstoff resp. Hydroxyl, wodurch Säuren (Gruppe $-\text{CO}.\text{OH}$) entstehen würden, ist in diesem Falle, da Kohlenstoff vierwerthig, *nicht* ohne Sprengung von Kohlenstoffbindungen, d. i. Kohlenstoffabspaltung, möglich. Da es nun die secundären Alkohole sind, welche durch Oxydation Ketone, aber keine Säuren mit gleich viel Kohlenstoffatomen liefern, so kommt die Gruppe $=\text{CH}.\text{OH}$ den **secundären** Alkoholen zu.

Die Atomgruppierung $\equiv\text{C}.\text{OH}$ endlich enthält schon das Maximum von Sauerstoff, welches von einem Kohlenstoffatom, das mit drei anderen Kohlenstoffatomen zusammenhängt, gebunden werden kann. Eine diese Atomgruppe enthaltende Verbindung kann also durch Oxydation nicht in Aldehyde, Säuren oder Ketone mit gleich vielen Kohlenstoffatomen im Molecül übergehen. Wenn dennoch durch Oxydation zu der Gruppe $\equiv\text{C}.\text{OH}$ weiterer Sauerstoff hinzugeführt wird, so kann dieses wieder nur dadurch geschehen, dass die Bindung eines anderen Kohlenstoffatoms gelöst, dass also die Kohlenstoffkette gesprengt wird, wodurch dann zwar Säuren (resp. Ketone) entstehen können, aber nicht mehr solche mit derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molecül. Da dies das Verhalten der **tertiären** Alkohole ist, so kommt ihnen die Gruppe $\equiv\text{C}.\text{OH}$ zu.

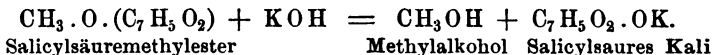
So findet die Existenz der drei Classen von Alkoholen durch die Theorie ihre befriedigendste Erklärung.

Die secundären und tertiären Alkohole sind von *Kolbe* (1864) schon theoretisch vorausgesehen worden. (Ann. 132, 102.)

Unter den isomeren Alkoholen besitzen die primären den höchsten, die tertiären den niedrigsten Siedepunkt. Bei ihren Estern wiederholt sich diese Regelmässigkeit. Die tertiären haben unter ihren Isomeren den höchsten Schmelzpunkt und sind daher früher fest.

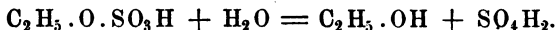
Vorkommen. Verschiedene Alkohole sind in der Natur beobachtet worden, und zwar gebunden an organische Säuren als Ester, in ätherischen Oelen und Wachsarten; so der Methylalkohol; Aethylalkohol (diese auch frei), Butylalkohol, Hexylalkohol, Octylalkohol, ferner die Alkohole mit 16, 27 und 30 Kohlenstoffatomen.

Bildungsweisen. I. Allgemeine. 1. Aus den *Estern* durch Kochen mit Alkalien oder Säuren, oder durch Ueberhitzen mit Wasser (siehe „Ester“), z. B.:



Man bezeichnet diese Reaction als „*Verseifung*“.

Einige Ester, so z. B. Aethylschwefelsäure, zerfallen schon beim Erwärmen mit Wasser:



2. Aus den *Halogenverbindungen*, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$:

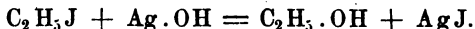
a) Durch Erwärmen derselben (besonders der Jodide) mit überschüssigem Wasser auf 100°:



Tertiäre Jodide setzen sich schon in der Kälte um.

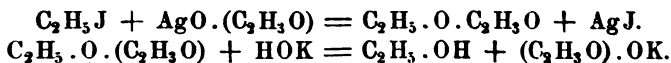
Bei Anwendung von wenig Wasser tritt ein Gleichgewichtszustand ein (S. 68):

b) Häufig durch Digeriren mit feuchtem Silberoxyd, welches hier wie das unbekannte Hydrat AgOH reagirt, oder durch Kochen mit Bleioxyd und Wasser, z. B.:



Die Halogenverbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$ können auch als *Halogenwasserstoffester der Alkohole* bezeichnet werden (s. Ester). Bildungsweise 2. fällt daher eigentlich mit 1. zusammen.

c) Durch Erhitzen mit Silberacetat oder Kaliumacetat wird zunächst ein Essigsäure-Ester des betr. Alkohols dargestellt (doppelter Austausch), und dieser dann verseift, z. B.:



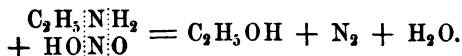
3. Aus den *Paraffinen* und *Olefinen*, indem man dieselben zunächst in Halogenverbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$ überführt (s. 2.).

Da die aus den Olefinen erhaltenen Halogenverbindungen ihr Halogen an demjenigen Kohlenstoffatome enthalten, welches die geringste Zahl von Wasserstoffatomen gebunden hält (s. S. 68), so sind die daraus darstellbaren Alkohole von C_3 an secundäre oder tertiäre.

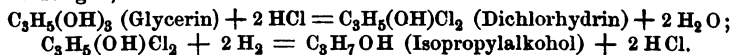
4. Aus *Kohlenhydraten* (Traubenzucker) durch Gährung entstehen die Alkohole mit 2, 3, 4 und 5 (unter Umständen auch mit 6) Kohlenstoffatomen (Hefegährung).

4a. Aus Glycerin entstehen durch Schizomyceten-Gährung Alkohole mit 2, 3 und 4 Kohlenstoffatomen (*Fitz*).

5. Aus primären *Aminen* entstehen durch Behandeln mit salpetriger Säure¹⁾ die Salpetrigsäure-Ester der Alkohole:



6. Aus *mehrwertigen Alkoholen* durch partielle Einwirkung von Halogenwasserstoff und Rückwärtssubstitution der entstehenden Verbindungen, z. B.:



II. *Specielle Bildungsweisen.* 1. Primäre Alkohole entstehen aus den *Aldehyden* $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ durch Reduction mit Natriumamalgam und sehr verdünnter Schwefelsäure (*Wurtz*); oder durch Eisessig und Zinkstaub (wobei die Essigsäureester der Alkohole entstehen); so z. B.: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + 2\text{H} = \text{C}_2\text{H}_6\text{O}.$

1a. Desgleichen bilden sich primäre Alkohole aus Säuren durch Behandlung ihrer Anhydride (s. d.), oder eines Gemisches des Anhydrids mit einem Säurechlorid (s. d.), mit nascirendem Wasserstoff; hierbei entsteht der Säureester des Alkohols.

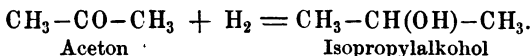
In gewissen Fällen (siehe Gluconsäure) können Säuren auch direct durch Natriumamalgam zu Alkoholen reducirt werden (*E. Fischer*).

Da die Säuren (s. d.) ihrerseits synthetisch aus um ein Kohlen-

¹⁾ Der Bequemlichkeit wegen wird statt $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ die Formel des hypothetischen Salpetrigsäurehydrats, $\text{NO}_2\text{H} = \text{NO} \cdot \text{OH}$, verwendet.

stoffatom ärmeren Alkoholen dargestellt werden können, so sind hierdurch aus diesen auch kohlenstoffreichere Alkohole synthetisch erhaltbar (*Lieben und Rossi*).

2. Secundäre Alkohole entstehen aus den *Ketonen* $C_nH_{2n}O$ durch Wasserstoff in statu nascendi (Natriumamalgam):



Als Nebenproducte entstehen Pinakone (s. Ketone).

3. Secundäre Alkohole entstehen ferner durch Einwirkung von *Aldehyden* auf *Zinkmethyl* oder *Zinkäthyl*.

3 a. Auch aus Ameisensäureäthylester bilden sich durch Behandeln mit Zinkalkyl secundäre Alkohole.

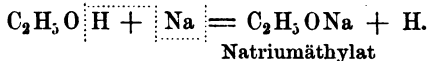
4. Tertiäre Alkohole bilden sich bei längerer Einwirkung von *Zinkmethyl* oder -äthyl (2 Molecüle) auf *Säurechloride* und Zersetzen des entstehenden Productes mit Wasser (*Butlerow*).

Bei kürzerer Einwirkung entstehen nicht Alkohole, sondern Ketone.

5. Durch Anlagerung von Wasser an Olefine entstehen zuweilen secundäre oder tertiäre Alkohole direct, z. B. $(CH_3)_3C.OH$ aus Isobutylene.

Die **Nomenclatur** der Alkohole, zumal der secundären und tertiären gründet sich auf ihren Vergleich mit Methylalkohol, den man auch Carbinol nennt. Man betrachtet sie als Carbinol, $CH_3.OH$, in welchem die drei Wasserstoffatome des Methyls ganz oder theilweise gegen Alkoholradicale ersetzt sind, z. B.: tertiärer Butylalkohol, $(CH_3)_3C.OH = \text{Trimethylcarbinol}$; oder secundärer Butylalkohol, $CH_3-CH_2-CH(OH)CH_3 = CH(OH)(CH_3)(C_2H_5) = \text{Methyläthylcarbinol}$.

Verhalten der Alkohole. 1. Der typische Wasserstoff (S. 80) ist durch *Metalle vertretbar*, z. B. direct durch Kalium- oder Natriummetall, welche unter Wasserstoffentwicklung Substanzen bilden, die man *Methylate* etc. (Alkoholate) nennt.

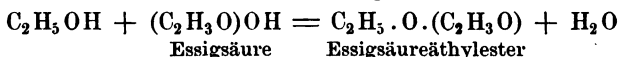


Dieselben zersetzen sich mit Wasser wieder in den Alkohol und Alkali (s. S. 90).

Primäre und secundäre Alkohole verbinden sich bei 130° mit Baryt oder Kalk zu Alkoholaten (tertiäre nicht). Mit Chlorcalcium entstehen krystallisirte Verbindungen, so dass es nicht zum Trocknen der Alkohole dienen kann; erstere werden durch Wasser wieder zersetzt.

2. Sie vermögen in die Zusammensetzung mancher Verbindungen als „Krystallalkohol“ einzutreten (s. S. 86 u. 90).

3. Sie liefern bei der Einwirkung von Säuren *Ester*:



(s. S. 77 und 82).

Unter diesen Estern sind besonders diejenigen der Benzoësäure (s. d.) geeignet zur Abscheidung und Erkennung von Alkoholen.

4. Durch wasserentziehende Mittel liefern sie *Olefine*.

5. Mit Halogenwasserstoff oder Halogenphosphor entstehen Monosubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe (s. S. 68).

6. Verhalten der primären, secundären und tertiären Alkohole bei der Oxydation: siehe S. 81 ff.

Bei der Oxydation des Methylalkohols entsteht statt Ameisensäure wegen ihrer leichten Oxydirbarkeit meist Kohlensäure.

6 a. Höhere primäre Alkohole gehen durch Erhitzen mit Natronkalk in die zugehörigen Säuren über.

7. Halogene substituieren nicht (s. o.), sondern oxydiren.

Als substituirte einwerthige Alkohole erscheinen gewisse Halogenwasserstoffester mehrwerthiger Alkohole, z. B. $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ Aethylenchlorhydrin, = Monochlor-Aethylalkohol.

8. Die primären, secundären und tertiären Alkohole lassen sich ferner durch das Verhalten der aus ihren Jodiden mit Silbernitrit gebildeten Nitroverbindungen (s. d.) unterscheiden (*V. Meyer*).

Sie unterscheiden sich auch durch die Verschiedenheit der Anfangsgeschwindigkeit und des Grenzwertes der Esterification, z. B. mit Essigsäure.

Methylalkohol.

Methylalkohol, Holzgeist, $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$. Wurde *entdeckt* im Holztheer 1661 von *Boyle*, als verschieden erkannt vom Alkohol 1812 von *Philips Taylor*. Seine Zusammensetzung wurde erkannt 1834 von *Dumas* und *Péligot*. Name von *μέθυ*, Wein, und *ήλη*, Holz.

Vorkommen: Als Salicylsäureester in *Gaultheria procumbens* (Wintergrünöl, Canada); als Buttersäureester in unreifen Samen von *Heracleum giganteum*.

Bildung: 1. aus Methan (*Berthelot*) durch Chlorirung und Verseifung des entstandenen Chlormethyls.

2. Aus Methyljodid und Wasser (s. oben).

3. Durch trockene Destillation des Holzes.

Bei derselben bilden sich ausser Holzkohle:

- a) Gase: CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_8 , C_4H_8 , CO , CO_2 , H_2 etc.
 b) Eine wässrige Flüssigkeit, „Holzessig“, enthaltend: CH_4O , Essigsäure, Aceton, Essigsäuremethylester, Allylalkohol etc.
 c) Holztheer, enthaltend Paraffine, Naphtalin, Phenol, Guajacole etc.

4. Auch aus Vinsasse (Schlempe) durch trockene Destillation.

Darstellung: aus dem Holzessig (s. o.) durch wiederholte partielle Destillation desselben nach vorherigem Neutralisiren. *Reinigung* vermittelt der bei 100° beständigen Chlorcalciumverbindung (S. 84), oder besser durch Ueberführung in den Oxalsäure- oder Benzoësäureester, die leicht zu reinigen und wieder zu verseifen sind.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 66° . Specifisches Gewicht etwa 0,8. Das Handelsproduct enthält gewöhnlich Aceton. Brennt mit nicht leuchtender Flamme. Löst Fette, Oele etc. Wirkt berauschend wie Aethylalkohol. Tritt wie dieser als „Krystallalkohol“ in die Zusammensetzung von Verbindungen ein, wie: $\text{BaO} + 2\text{CH}_4\text{O}$; $\text{MgCl}_2 + 6\text{CH}_4\text{O}$; $\text{CaCl}_2 + 4\text{CH}_4\text{O}$ (sechsseitige Tafeln). Ist leicht oxydirbar zu Formaldehyd und Ameisensäure; zu letzterer auch durch Erhitzen mit Natronkalk. Metallisches Kalium bildet krystallisirtes $\text{CH}_3\text{OK} + \text{CH}_3\text{OH}$. Er löst, wenn wasserfrei, geglühtes Kupfersulfat mit blaugrüner Farbe. Ueber erhitzten Zinkstaub destillirt, liefert er fast glatt Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Verwendung. Zu Theerfarben (auch in Form seiner Derivate CH_3J , CH_3Cl); zu Politur, zu Firnissen, zur *Wiggersheimer'schen* Flüssigkeit (Conservationsmittel); zum „Denaturiren“ des Alkohols etc.

Kaliummethylat, $\text{CH}_3\text{.OK}$ (s. o.), ist ein weisses krystallinisches Pulver.

Aethylalkohol.

Aethylalkohol, *Weingeist*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{.OH}$. Schon im Alterthum waren weingeisthaltige Lösungen bekannt, und auch früh die Verstärkung derselben durch Entwässerung mittelst Kaliumcarbonat oder Destillation. Erwähnt als „Alkohol“ findet er sich im 16. Jahrhundert. *Lavoisier* erkannte die qualitative, *Saussure* 1808 die quantitative Zusammensetzung des Alkohols.

Vorkommen. Der Alkohol ist nur ganz vereinzelt, als Buttersäureester, im Pflanzenreich, verschiedentlich aber im Thierreich aufgefunden worden, z. B. im diabetischen Harn. Kleine Mengen finden sich auch im Steinkohlentheer, Thieröl, Holzgeist, Brod etc.

Bildung. 1. Aus Aethan durch Ueberführen in Chloräthyl und Verseifung des letzteren.

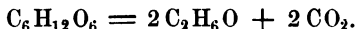
2. Aus Aethylen durch Vereinigung mit concentrirter Schwefelsäure und Verseifung der zunächst gebildeten Aethylschwefelsäure (s. S. 55 und 82; *Faraday*, von *Berthelot* 1855 bestätigt).

3. Aus Aldehyd durch Reduction (*Würtz*, A. 123).

4. **Darstellung durch geistige Gährung des Zuckers.** So entsteht Alkohol direct aus Trauben- und Fruchtzucker, $C_6H_{12}O_6$, nach vorheriger Hydratisirung aus Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$, oder Stärke, $C_{12}H_{20}O_{10}$, s. u.; direct aus Malzzucker.

Gährungen sind gewisse langsame, in der Regel unter Gasentwicklung und Erwärmung vor sich gehende Zersetzungsprocesse organischer Substanzen, welche durch Mikroorganismen oder durch ungeformte Fermente (s. Diastase) hervorgerufen werden. Die *geistige*, d. h. die zu Weingeist führende Gährung des Zuckers wird bewirkt durch den Hefepilz, *Saccharomyces cerevisiae*, welcher mikroskopische, länglich runde, sich durch Sprossung vermehrende Zellen bildet und in verschiedenen Spielarten existirt. Derselbe bedarf als Pflanze zum Wachsthum unorganischer Nährsalze, als nicht assimilirender Pilz hingegen keiner Kohlensäure.

Bei der geistigen Gährung zerfallen 94 bis 95 Proc. des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure:



Ständige Nebenproducte sind Glycerin, $C_3H_8O_3$; 2,5 bis 3,6 Proc., und Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4$, 0,4 bis 0,7 Proc. Zu diesen kommen meist höhere Homologe des Alkohols; man fasst dieselben unter dem Namen Fuselöl zusammen.

Der Hauptbestandtheil des Fuselöls ist der Gährungsamylalkohol, $C_5H_{11}.OH$ (Isobutylcarbinol); ferner sind darin nachgewiesen worden: die beiden Propylalkohole (hauptsächlich Iso-), Normal-, Iso- und Tertiär-Butylalkohol, normaler und activer Amylalkohol (Methyläthylcarbinol), sowie gelegentlich höhere Homologe und Ester. Ihre Trennung ist durch die Bromwasserstoffester bewirkt worden.

Bedingungen der Gährung. Die Gährung ist an die Temperaturgrenzen von 3^0 bis 35^0 gebunden und verläuft am besten bei 25^0 bis 30^0 . Sie ist ferner gebunden an etwas Luftzutritt und nicht zu starke Concentration der Zuckerlösung. Die Hefe verliert ihre Wirksamkeit durch alle ihre Zellen zerstörenden Reagentien, also durch Austrocknen, Erhitzen auf 60^0 , durch Behandeln mit Alkohol, Säuren, Alkalien; ferner ist sie unwirksam bei Gegenwart kleiner Mengen von Salicylsäure, Phenol, Sublimat u. a. S.

Als Materialien zur Darstellung von Alkohol resp. von alkoholhaltigen Flüssigkeiten dienen:

a) Traubenzucker, Fruchtzucker, also Trauben, reife Früchte, zu Wein, Champagner etc.; b) Rohrzucker oder Rübenzucker, zu Branntwein, desgleichen die Melasse (s. Zucker); ferner Milchezucker (aus der Stutenmilch, zu Kefir); c) die Stärke des Getreides (zu Bier, Kornbranntwein) und der Kartoffeln (zu Kartoffelbranntwein). Die Stärke wird zunächst unter dem Einflusse des Ferments Diastase (s. d.) in Malzzucker und Dextrin, oder durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker (Kartoffelzucker) und Dextrin übergeführt. Die gebildeten Zuckerarten werden dann vergohren.

Ein mittlerer Wein enthält $8\frac{1}{2}$ bis 10 Proc., Portwein 15 Proc., Sherry bis 21 Proc. Alkohol. In Champagner sind etwa 8 bis 9 Proc., im Bier durchschnittlich $3\frac{1}{2}$ bis 4 Proc. Alkohol enthalten.

Die diversen Branntweinsorten, durch „Brennen“, d. h. Destilliren gegohrener Flüssigkeiten gewonnen, enthalten etwa 30 bis 40 Proc. Alkohol (Cognac selbst über 50 Proc.),

Reinigung. Durch einfache Destillation ist es schwer, den Alkohol vom Wasser völlig zu trennen, da die Siedepunkte nur 22° aus einander liegen. Selbst bei öfterer Rectification bleiben die Destillate noch wasserhaltig (Spiritus).

In der Technik gelangt man zu einer vortrefflichen Trennung durch „Dephlegmatoren“ und „Rectificatoren“ (Colonnenapparate). Dies sind Apparate, welche auf dem Princip der partiellen Verflüchtigung und partiellen Abkühlung der Dämpfe basiren (*Adam* und *Berard*; vervollkommenet von *Savalle*, *Pistorius*, *Coffey* u. A.). So erhält man einen 98- bis 99-procentigen Alkohol.

Einem wasserhaltigen Alkohol entzieht man den grösseren Theil des Wassers durch geglühtes Kaliumcarbonat oder wasserfreies Kupfersulfat; dann durch Destilliren über Kalk; die letzten Mengen durch Einwirkung von Baryumoxyd, oder durch mehrfaches Behandeln mit (einer zur Wegnahme allen Wassers anfänglich ungenügenden Menge von) metallischem Natrium, und wiederholtes Destilliren. Ein wasserhaltiger Alkohol giebt, mit Benzol oder Schwefelkohlenstoff oder flüssigem Paraffinöl gemischt, eine Trübung; mit einer Auflösung von Baryumoxyd in absolutem Alkohol einen weissen Niederschlag von Baryumhydroxyd. Der wasserfreie Alkohol heisst *absoluter Alkohol*.

Beim Mischen von Alkohol mit Wasser tritt Contraction ein:

53,9 Thle. Alkohol + 49,8 Thle. Wasser geben statt 103,7 Thle. 100 Thle. Weingeist. Man kann den Alkoholgehalt eines Weingeistes entweder aus seinem specifischen Gewicht mittelst besonderer Tabellen, oder durch besonders construirte Aräometer, „Alkoholometer“, oder durch Ermittlung der Dampfspannung (mittelst *Geissler's* „Vaporimeter“) bestimmen.

Eigenschaften. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem charakteristischem, nicht fuseligem Geruche. Siedepunkt + 78,3°, oder 13° bei 21 mm Druck. Erstarrt bei — 130,5°. Spec. Gew. bei 15° 0,79. Brennt mit kaum leuchtender Flamme. Ist äusserst hygroskopisch und mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar, desgleichen mit Aether. Bildet mit Wasser mehrere Kryohydrate. Ist ein vortreffliches Lösungsmittel für viele organische Verbindungen, wie Harze, Oele, und wird daher im Laboratorium viel verwendet; löst auch etwas Schwefel, Phosphor etc. Giebt mit concentrirter Schwefelsäure je nach den Bedingungen Aethylschwefelsäure, Aether oder Aethylen. Verhalten gegen Salzsäure etc. s. S. 68. Diffundirt durch poröse Membranen schneller als Wasser. Coagulirt Albuminate und dient daher zur Conservirung anatomischer Präparate.

Alkohol ist sehr leicht oxydirbar, zunächst zu Aldehyd, dann zu Essigsäure, schon durch den Sauerstoff der Luft bei Vermittelung fein vertheilten Platins oder in verdünnten, stickstoffhaltige Substanzen enthaltenden Lösungen. So werden Bier und Wein sauer, Weingeist selbst aber nicht. Kaliumbichromat oder Braunstein und Schwefelsäure oxydiren zunächst zu Aldehyd. Rothe, rauchende Salpetersäure wirkt heftig ein, unter Bildung von rothen Dämpfen, Aldehyd, Aethylnitrit, Ameisensäure, Oxalsäure, Blausäure; in verdünnter Lösung entsteht Glycolsäure; doch kann farblose concentrirte Salpetersäure ohne Oxydation Aethylnitrat bilden. Auch durch Einfluss von Alkali tritt langsame Oxydation an der Luft ein; so bräunen sich alkoholische Kali- oder Natronlösungen bald unter Bildung von Aldehydharz, welches aus zunächst gebildetem Aldehyd durch Alkali entsteht. Alkoholisches Kali wirkt daher öfters als Reductionsmittel, z. B. auf aromatische Nitroverbindungen (s. d.). — Chlor oder Brom oxydiren zu Aldehyd, den sie weiter substituiren (s. Chloral). Gechlorte Alkohole sind daher nur indirect darstellbar (vgl. S. 85, 7). Beim Durchleiten von Alkoholdämpfen durch glühende

Röhren entstehen H , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_6H_6 , $C_{10}H_8$, CO , C_2H_4O , $C_2H_4O_2$ etc.

In geringer Menge genossen, wirkt Alkohol anregend und die Verdauung befördernd, in grösserer Menge berauschend; absoluter Alkohol ist giftig und bewirkt, in die Venen gespritzt, raschen Tod.

Nachweis von Alkohol. 1. Durch die Jodoformreaction (s. Jodoform), welche noch 1 Thl. in 2000 Th. Wasser zu erkennen gestattet.

2. Durch Benzoylchlorid, $C_6H_5 \cdot COCl$, welches mit Alkohol den charakteristisch riechenden Benzoësäureäthylester erzeugt.

Von Verbindungen mit Krystallalkohol seien erwähnt: $KOH + 2 C_2H_6O$; $LiCl + 4 C_2H_6O$; $CaCl_2 + 4 C_2H_6O$; $MgCl_2 + 6 C_2H_6O$ etc.

Von Alkoholaten ist besonders wichtig das

Natriumäthylat, $C_2H_5 \cdot ONa$, welches durch Einwirkung von Natrium auf absoluten Alkohol entsteht. Die zunächst erhaltenen Krystalle von $C_2H_5 \cdot ONa + 2 C_2H_6O$ verlieren bei 200° den Krystallalkohol und werden zu einem weissen Pulver von $C_2H_5 \cdot ONa$. Das Natriumäthylat ist zu *Synthesen sehr wichtig*. Es kann oft in alkoholischer Lösung verwendet werden.

Propylalkohole, C_3H_7OH .

1. **Normaler Propylalkohol**, $CH_3-CH_2-CH_2-OH$, *Aethylcarbinol* (*Chancel* 1853), wird aus Fuselöl mittelst seines Bromwasserstoffesters (*Fittig*), oder auch direct durch Fractioniren dargestellt. Aus Propionaldehyd und Propionsäureanhydrid hat man ihn durch Reduction mit Natriumamalgam gewonnen (*Rossi*). Ist eine angenehm geistig riechende Flüssigkeit, die 19° höher als Aethylalkohol siedet und mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar ist. Wird durch Chlorcalcium etc. ausgesalzen. Oxydation giebt Propionsäure. Die *Constitution* folgt aus derjenigen der Propionsäure (s. d.), und deren Darstellbarkeit aus Aethylalkohol.

2. **Secundärer Propylalkohol**, *Isopropylalkohol*, *Dimethylcarbinol*, $(CH_3)_2=CH \cdot OH$ (*Berthelot* 1855). Wurde zuerst für primär gehalten. Man erhält ihn aus Isopropyljodid und somit Glycerin nach Bildungsweise I, 2 a und I, 2 b, sowie aus Aceton durch Natriumamalgam nach II, 2 (*Friedel* 1862). Er entsteht eigenthümlicher Weise auch aus normalem Propylamin

nach I, 5 statt des normalen Alkohols, wegen intermediärer Bildung von Propylen. Farblose Flüssigkeit. Siedet etwa 15° niedriger als sein Isomeres, und ist wie dieses aus der wässerigen Lösung „aussalzbar“. Giebt bei der Oxydation Aceton. Die *Constitution* des Isopropylalkohols folgt aus seiner Bildung aus Aceton, dessen *Constitution* $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$ ist.

Butylalkohole, $\text{C}_4\text{H}_9\text{.OH}$.

Die vier nach der Theorie möglichen Isomeren existiren.

1. **Normalbutylalkohol**, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$. Im Fuselöl enthalten; entsteht zumal bei Weinhefegährung (durch elliptische Hefe). Aus Glycerin durch Schizomycetengährung (*Fitz*) relativ leicht darstellbar. Wurde synthetisch aus Butylaldehyd, Buttersäure oder Butyrylchlorid nach II, 1 und 1^a erhalten (*Lieben und Rossi* 1869). Siedet 19° höher als normaler Propylalkohol. Sein Geruch ist eigenthümlich, zum Husten reizend. Mit Wasser ist er nicht mehr in jedem Verhältnisse mischbar; 1 Vol. löst sich in 12 Vol. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Aussalzbar. Giebt bei der Oxydation Normal-Buttersäure. Seine *Constitution* folgt aus seinen Beziehungen zu dieser Säure (s. d.) und deren Darstellbarkeit aus normalem Propylalkohol.

2. **Secundärer Butylalkohol**, *Methyläthylcarbinol*, *Butylenhydrat*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{>CH.OH} = \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH(OH)—CH}_3$. Aus Erythrit $\text{C}_4\text{H}_6(\text{OH})_4$, und Jodwasserstoff, desgleichen aus Normalbutylen und Jodwasserstoff, entsteht der Jodwasserstoffester (*de Luynes*), den man nach I, 2. verseift. Wird nach II, 3. aus Aldehyd und Zinkäthyl und nach II, 3 a. aus Ameisensäureester (*Saytzeff*) gewonnen. Stark riechende Flüssigkeit, welche etwa 18° niedriger als der normale Alkohol siedet. Seine Oxydation giebt Methyläthylketon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{—CO—CH}_3$. Hieraus folgt seine *Constitution*.

3. **Isobutylalkohol**, *Gährungsbutylalkohol*, $(\text{CH}_3)_2\text{=CH—CH}_2\text{OH}$, ist der wichtigste Butylalkohol. Er ist im Fuselöl (*Wurtz* 1852), zumal im Kartoffelfuselöl (Bierhefegährung) enthalten und daraus, am besten als Jodid, gewinnbar. Farblose Flüssigkeit von geistig-fuseligem, an wilden Jasmin erinnernden Geruch. Siedet etwa 8° niedriger als der normale Alkohol. Seine Oxydation giebt Isobuttersäure, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Hieraus folgt die *Constitution*.

4. **Trimethylcarbinol**, *tertiärer Butylalkohol*, $(\text{CH}_3)_3\text{C.OH}$ (*Butlerow* 1863). Ist in geringer Menge im Fuselöl enthalten. Bil-

dung z. B. nach II, 4.; einfacher aus Isobutylen (aus Isobutylalkohol), durch Wasseranlagerung mittelst 75-procentiger Schwefelsäure, siehe II, 5. Rhombische Prismen oder Tafeln. Geruch geistig und campherartig. Schmelzpunkt $25,5^{\circ}$; Siedepunkt 33° niedriger als der des normalen Alkohols. Oxydation giebt Aceton, Essigsäure, Kohlensäure. Seine Constitution folgt z. B. aus Bildungsweise II, 4., sowie aus derjenigen des tertiären Butyljodids (S. 49 und 72).

Amylalkohole, $C_5H_{11} \cdot OH$.

Die Theorie lässt acht Isomere voraussehen, vier primäre, drei secundäre und einen tertiären; davon sind sieben bekannt.

Primärer normaler Amylalkohol, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2 \cdot OH$, ist in geringer Menge im Fuselöl enthalten, und aus Normalvaleraldehyd (*Lieben-Rossi*) und aus Normalpentan (durch Ueberführung in $C_5H_{11}Cl$ etc.) erhalten worden.

Isobutylcarbinol, $(CH_3)_2=CH-CH_2-CH_2 \cdot OH$ (*Erlenmeyer*), welches auch in der Natur im Römisch Kamillenöl sich findet, bildet den Hauptbestandtheil des „Gährungsamylalkohols“, den schon *Scheele* kannte. Er wurde synthetisch 1876 aus Isobutylalkohol nach der Methode *Lieben-Rossi* dargestellt. Siedepunkt 131° ; Schmelzpunkt -134° . Hat fuseligen Geruch und brennenden Geschmack; ist giftig und veranlasst die schwere toxische Nachwirkung des Branntweinrausches.

Methyläthylcarbincarbinol, activer Amylalkohol,

$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > CH-CH_2 OH$ (*Pasteur* 1855), ist im Gährungs-Amylalkohol als dritter Bestandtheil enthalten. Lenkt die Polarisationssebene des Lichtes nach links ab. Auch die zugehörigen Chloride, Bromide, Jodide, sowie die durch Oxydation entstehende Valeriansäure sind optisch activ (rechtsdrehend).

Die Wirkung auf das polarisirte Licht hängt zusammen mit dem Vorhandensein eines „asymmetrischen Kohlenstoffatoms“, s. S. 37. Es existirt auch eine rechtsdrehende Modification dieses Alkohols, welche aus ihm durch Spaltpilzgährung (S. 37) entsteht, und deren Jodid linksdrehend ist.

Amylenhydrat, tertiärer Amylalkohol, $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > C(OH)-CH_2-CH_3$,

entsteht aus Amylen (S. 59) durch (indirecte) Vereinigung mit Wasser (mittelst Schwefelsäure, wodurch zunächst Amylschwefelsäure entsteht). Oelige Flüssigkeit von durchdringendem, an Pfeffermünzöl erinnerndem Geruch. Es wirkt als Hypnoticum.

Hexylalkohole, Caproylalkohole, $C_6H_{13} \cdot OH$.

17 sind möglich, 11 bis jetzt bekannt.

Der **normale primäre Hexylalkohol**, aus normalem Hexan sowie aus Capronsäure, $C_6H_{12}O_2$, erhalten, kommt in der Natur als Buttersäureester im flüchtigen Oele von *Heracleum sphondylium* vor.

Der (primäre) **Gährungshexylalkohol** aus dem Weintrester-Fuselöl ist mit vorigem isomer.

Höhere Alkohole.

Heptylalkohole, Oenanthylalkohol, $C_7H_{15}OH$. 38 sind möglich, bis jetzt 13 oder 14 bekannt.

Der **normale Octylalkohol, $C_8H_{17} \cdot OH$** , findet sich als Essigsäureester in *Heracleumarten* etc. (neben Hexylalkohol).

Normaler Decylalkohol, $C_{10}H_{22}O$, Dodecylalkohol, $C_{12}H_{26}O$, Tetradecylalkohol, $C_{14}H_{30}O$, Hexadecylalkohol, $C_{16}H_{34}O$, Octadecylalkohol, $C_{18}H_{38}O$, sind von *Kraft* (1881) aus den Aldehyden der entsprechenden Säuren durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure gewonnen worden. Sie sind fest und paraffinähnlich.

Normaler Hexadecylalkohol, Cetylalkohol, Aethyl, bildet als Palmitinsäurecetylesther den Hauptbestandtheil des Wallrathes. Der käufliche Cetylalkohol; enthält noch einen homologen Alkohol, $C_{18}H_{38}O$.

Cerylalkohol, Cerotin, $C_{27}H_{55}OH$, bildet als Cerotinsäureester das chinesische Wachs.

Der **Melissylalkohol, Myricylalkohol, $C_{30}H_{61}OH$ oder $C_{31}H_{63} \cdot OH$** , ist als Palmitinsäureester im Bienenwachs und im Carnaubawachs enthalten und aus letzterem am bequemsten darstellbar. — Alle diese Ester (Wachsarten) werden zur Gewinnung der Alkohole durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift.

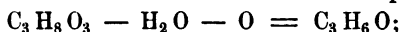
B. Einwerthige ungesättigte Alkohole, $C_nH_{2n-1} \cdot OH$.

Die hierhin gehörigen Substanzen sind den gesättigten Alkoholen in ihrem allgemeinen chemischen Verhalten, wie in ihren physicalischen Eigenschaften sehr ähnlich, von ihnen indessen scharf dadurch unterschieden, dass sie zwei Atome Wasserstoff oder Halogen, oder ein Molecül Halogenwasserstoff addiren können unter Bildung von gesättigten Alkoholen, resp. Mono- oder Dihalogensubstitutionsproducten derselben. Sie entsprechen also in diesem Verhalten den Olefinen C_nH_{2n} , so dass man in ihnen wie in diesen eine doppelte Kohlenstoffbindung anzunehmen hat. Man hat sie aufzufassen als Olefine, in welchen ein Wasserstoffatom gegen Hydroxyl ersetzt ist.

Durch vorsichtige Oxydation können sie dreiwerthige Alkohole liefern (B. 21, 3347).

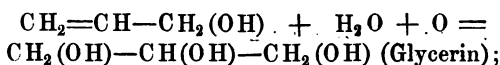
Man kann theoretisch die Existenz eines Alkohols mit zwei Kohlenstoffatomen, $\text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{OH}$, **Vinylalkohol**, voraussehen. Derselbe ist im käuflichen Aether enthalten, aber noch nicht isolirt (B. 22, 2863); Derivate sind bekannt. Bei Reactionen, nach denen man ihn erwartet hatte, entsteht der isomere Acetaldehyd, CH_3-CHO . Ueberhaupt scheint die Atomgruppierung $=\text{C}=\text{CH} \cdot \text{OH}$ sehr unbeständig zu sein, und sehr leicht in die beständigere $=\text{CH}-\text{CHO}$ überzugehen, was durch Annahme einer Anlagerung und Wiederabspaltung von $\text{H}-\text{OH}$ zu erklären ist. Desgleichen erhält man z. B. statt der Atomgruppierung $\text{CH}_2=(\text{COH})-\text{CH}_3$ die Gruppierung $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$.

Allylalkohol, $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{OH}$, $=\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ (*Cahours* und *Hofmann* 1856). Im rohen Holzgeiste (0,1 bis 0,2 Proc.). Bildet sich 1) aus Allyljodid; 2) aus seinem Aldehyd, Acrolein (s. d.), durch Reduction; 3) aus Glycerin, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, beim Erhitzen mit Oxalsäure unter Zusatz von etwas Salmiak auf 260° . Die Reaction erscheint als ein Reductionsprocess:



als Zwischenglied entsteht indess ein Ameisensäureester des Glycerins (s. Monoformin).

Der Allylalkohol ist eine bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit von fast demselben Siedepunkte (97°) wie N.-Propylalkohol; er ist wie dieser mit Wasser mischbar. Nascirender Wasserstoff wird nicht direct addirt; hingegen Chlor oder Brom, Cyan, unterchlorige Säure u. s. f. Durch vorsichtige Oxydation wird er in Glycerin übergeführt:



durch anders geleitete Oxydation bildet er den Aldehyd (Acrolein) und die Säure (Acrylsäure) mit gleich vielen Kohlenstoffatomen, ist also ein primärer Alkohol; daher obige *Constitutionsformel*.

- **Monobromallylalkohol**, $\text{CH}_2=\text{CBr}-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, entsteht aus Tribromhydrin durch successive Behandlung mit Kali und dann kohlensaurem Kali. Flüssig, Siedepunkt 155° .

Von *höheren Homologen* sind verschiedene bekannt.

C. Einwerthige ungesättigte Alkohole, $\text{C}_n\text{H}_{2n-3} \cdot \text{OH}$.

Diese Alkohole sind Derivate des Acetylen resp. seiner Homologen. Sie zeigen daher ausser den allgemeinen Eigenschaften der Alkohole, und denen der ungesättigten Alkohole, als

welche sie 4 Atome Wasserstoff, Chlor, Brom, resp. 2 Mol. Chlor- oder Bromwasserstoff etc. addiren können, meist (soweit sie nämlich die Gruppe $\text{—C}\equiv\text{CH}$, s. S. 62, enthalten) noch die weitere Eigenthümlichkeit, mit ammoniakalischer Kupfer- oder Silberlösung explosive Niederschläge zu liefern (erstere z. B. gelb, letztere weiss), wie $\text{C}_3\text{H}_2\text{Ag}(\text{OH})$, welche durch Säuren wieder rückwärts zersetzt werden.

Propargylalkohol, *Propinylalkohol*, $\text{CH}\equiv\text{C—CH}_2\text{OH}$, $=\text{C}_3\text{H}_3\text{OH}$, wird aus Monobromallylalkohol durch Abspaltung von Bromwasserstoff mittelst Kali erhalten. Bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser, etwas höher als Normalpropylalkohol siedend (114°). Addirt direct vier Atome Brom.

IV. Derivate der Alkohole.

Dieselben zerfallen in die folgenden Abtheilungen:

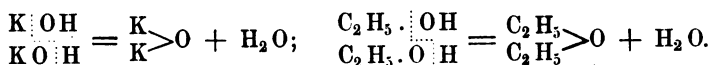
1. Aether der Alkohole, z. B.: $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, Aethyläther.
2. Geschwefelte Alkohole und Aether, z. B. $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SH}$.
3. Säureester und Säurederivate der Alkohole.
4. Stickstoffbasen der Alkoholradicale.
5. Andere Metalloidverbindungen der Alkoholradicale.
6. Metallverbindungen der Alkoholradicale, Organometalle.

A. Eigentliche Aether (alkoholische Aether).

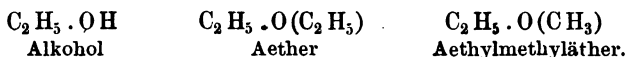
Unter Aethern der (einwerthigen) Alkohole versteht man Verbindungen von neutralem Charakter, welche sich von den Alkoholen durch Austritt von Wasser (2 Mol. Alkohol minus 1 Mol. Wasser) ableiten, aus ihnen häufig durch Erhitzen mit Schwefelsäure darstellbar sind und sich von ihnen dadurch unterscheiden, dass sie sich nicht wie jene mit Säuren unter Esterbildung vereinigen, dass sie durch Hologene substituirt, nicht oxydirt werden etc. — Nur das niedrigste Glied der Reihe ist gasförmig, die meisten sind flüssig, die hochmolecularen feste Körper. Die flüchtigeren Aether sind durch einen charakteristischen, „ätherischen“ Geruch ausgezeichnet, der bei den hochmolecularen Gliedern verschwindet.

In den Aethern spielt, im Gegensatz zu den Alkoholen, *kein Wasserstoffatom eine andere Rolle wie die anderen*; metallisches Natrium wirkt daher auf sie nicht ein (s. S. 18).

Constitution. Man kann die Aether als die *Anhydride* der einwerthigen *Alkohole* betrachten, analog den Anhydriden einwerthiger Basen:



Entsprechend dieser Auffassung können sie rückwärts in Alkohole verwandelt werden (s. u.). — Man kann sie auch als *Oxyde* der *Alkoholradicale* bezeichnen, z. B.: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, Aethyloxyd. Endlich kann man sie als Alkohole betrachten, deren *typisches Wasserstoffatom* gegen ein *Alkoholradical* ersetzt ist:

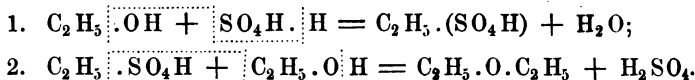


Die in ihnen enthaltenen Alkoholradicale können entweder beide gleich sein, z. B. im gewöhnlichen Aether und im Methylläther, $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, man nennt die Aether alsdann „**einfache Aether**“, oder die Radicale sind verschieden, z. B. im „Aethylmethylläther“ (s. oben), die Aether heissen dann „**gemischte**“ oder „**intermediäre**“.

Man bezeichnet auch häufig die zusammengesetzten Ester der Säuren als „Aether“, z. B. „Essigäther“ gleich Aethylacetat (s. d.); der Name „Ester“ ist für letztere vorzuziehen.

Aether tertiärer Alkohole sind nicht bekannt.

Bildungsweisen. 1. Durch Erhitzen der *Alkohole*, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot \text{OH}$, mit Schwefelsäure. Die Reaction verläuft in zwei Phasen, z. B. für Aethyläther folgendermaassen:



Nach 1. entsteht eine Aetherschwefelsäure (s. d.), welche mit weiterem Alkohol erhitzt nach 2. Aether bildet und Schwefelsäure regenerirt. Letztere kann daher erneut wirken und so grössere nachfliessende Mengen Alkohol in Aether und Wasser verwandeln.

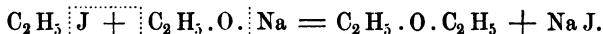
Dieser Process ist theoretisch continuirlich, praktisch aber durch Nebenreactionen (Bildung von schwefliger Säure etc.) begrenzt.

Die Methode eignet sich nur für primäre Alkohole; secundäre und tertiäre geben zu leicht Olefine.

Aehnlich wie Schwefelsäure wirken auch Halogenwasserstoffsäuren u. a. S.; so entsteht Aether durch Erhitzen von Alkohol mit verdünnter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 180°. Zwischenproduct ist Chloräthyl, welches nach der folgenden Bildungsweise (2.) auf Alkohol einwirkt.

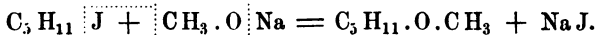
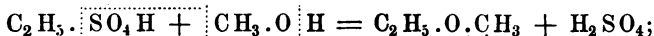
Beim Erhitzen von Alkohol mit Salzsäure tritt daher zwischen Alkohol, Aether, Chloräthyl, Salzsäure und Wasser ein Gleichgewichtszustand ein, in welchem von jedem der Producte in der Zeiteinheit gleich viele Molecüle gebildet wie zerlegt werden.

2. Durch Einwirkung von *Halogenalkyl* auf *Natriumäthylat* (-alkylat), oder auch auf alkoholisches Kali:



3. Aus *Halogenalkyl* und trockenem *Silberoxyd*, Ag_2O (auch Hg O , Na_2O): $2\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{Ag}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{Ag J}.$

Nach Bildungsweise 1. und 2. können sowohl einfache als gemischte Aether entstehen, z. B.:

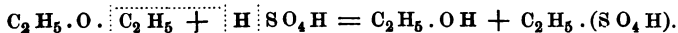


Verhalten. 1. Die Aether sind sehr beständig: Ammoniak, Alkalien, verdünnte Säuren, Natrium (s. o.) wirken nicht ein, auch Phosphorpentachlorid in der Kälte nicht.

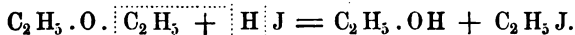
2. Beim Ueberhitzen mit Wasser bei Gegenwart von etwas Säure, wie Schwefelsäure, werden die Aether unter Wasseraufnahme in Alkohole zurückverwandelt.

Diese Reaction erfolgt äusserst langsam auch schon beim Stehen.

3. Durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht Alkohol und Aetherschwefelsäure:



4. Mit Jodwasserstoffgas, bei 0° gesättigt, zerfallen die Aether in Alkohol und Alkyljodid:



Sind die Aether gemischte, so tritt das Jod an das kohlenstoffärmere Radical. Weitere Einwirkung liefert natürlich zwei Molecüle Jodalkyl.

5. Halogenphosphor tauscht in der Hitze Sauerstoff gegen zwei Atome Halogen aus, so dass zwei Molecüle Halogenalkyl entstehen.

6. Die Aether sind durch Salpetersäure etc. oxydirbar wie die Alkohole; aber Halogen oxydirt nicht, sondern substituirt. In letzterer Richtung zeigen sie Aehnlichkeit mit Kohlenwasserstoffen.

Aethyläther, „Aether“, $(C_2 H_5)_2 O$.

Entdeckt von *Valerius Cordus* (gegen 1544), vielleicht schon von *Raymund Lullius*. Auch „Schwefeläther“, „Vitrioläther“, genannt, wegen irrig vermutheten Schwefelgehalts. Zusammensetzung ermittelt von *Saussure* (1807) und *Gay-Lussac* (1815).

Darstellung in continuirlichem Process aus Alkohol und Schwefelsäure bei 140° unter Nachfliessenlassen von Alkohol, nach *Boullay*. Man befreit ihn von Alkohol durch Schütteln mit Wasser, und trocknet durch Destillation über Kalk oder Chlorcalcium, zuletzt über metallisches Natrium.

Theorien der Aetherbildung. 1. Anfänglich hielt man die Wirkung der Schwefelsäure für eine Wasserentziehung. Dies ist unrichtig, weil Wasser mit destillirt.

2. Dann glaubte man an eine Contactwirkung der Schwefelsäure (*Mitscherlich*, *Berzelius*). Dies wies *Liebig* als unrichtig nach wegen Bildung von Aethylschwefelsäure.

3. *Liebig* nahm beim Erhitzen eine Zerlegung von Aethylschwefelsäure in Aether und Schwefelsäureanhydrid an. Unrichtig, weil Aethylschwefelsäure allein bei 140° keinen Aether liefert (*Graham*), sondern nur mit weiterem Alkohol. Daher wurde von *Williamson* die

4. jetzige Theorie (s. oben Bildungsweise 1.) aufgestellt auf Grund der *Laurent-Gerhardt*'schen Ansicht, dass der Aether zwei Aethylradicale enthalte. Ihre Richtigkeit wurde durch die Bildungsweise 2. (s. oben), sowie durch die Darstellung gemischter Aether bewiesen.

Eigenschaften. Leicht bewegliche, sehr flüchtige und stark ätherisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt $+ 34,9^{\circ}$ und dem Schmelzpunkt $- 129^{\circ}$; Spec. Gew. bei $17,4^{\circ}$ 0,72. Seine Dampftension beträgt bei 120° schon 10 Atmosphären. Erzeugt beim Verdunsten starke Kälte. Ist leicht entzündbar und daher feuergefährlich wegen Weiterfliessens der specifisch schweren Dämpfe; ihr Gemisch mit Sauerstoff, auch schon mit Luft, explodirt heftig beim Entzünden. Mischt sich wenig mit Wasser, indess löst Wasser etwas Aether ($1/10$) und umgekehrt ($1/36$). Ein Wassergehalt ist erkennbar an auftretender Trübung beim Zusatz von Schwefelkohlenstoff. Mit conc. Salzsäure mischbar.

Aether ist ein ausgezeichnetes Lösungs- und Extractionsmittel für viele organische Substanzen. Bildet mit einigen Substanzen, z. B. den Chloriden von Zinn, Aluminium, Phosphor, Antimon, Titan krystallisirte Verbindungen, in denen er als „Krystalläther“ fungirt.

Durch Auftropfen auf Platinschwarz erfolgt Entzündung; durch Eingiessen in Chlorgas Explosion unter Chlorwasserstoffabscheidung. Jedoch ist im Dunkeln und in der Kälte Substitution ausführbar, welche als Endproduct Perchloräther ergibt.

Aether ist ein Anästheticum (*Faraday; Simpson* 1848).

Verwendung: als Hoffmann's-Tropfen (mit 1 bis 3 Vol. Alkohol gemischt); als Extractionsmittel in der Farbstoffindustrie etc.; zu Eismaschinen; zur Collodiondarstellung etc.

Dichloräther, $C_4H_8Cl_2O_2$, ist in zwei isomeren Arten bekannt, deren eine, unsymmetrische, aus Aether und Chlor, deren andere, symmetrische, aus Aldehyd und Salzsäure entsteht. Flüssigkeiten.

Perchloräther, $C_4Cl_{10}O$ (s. o.), bildet farblose, campherähnlich riechende Krystalle.

Methyläther, $(CH_3)_2O$ (*Dumas, Peligot*), ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, unter -20° flüssig; er ist dem Aethyläther sehr ähnlich.

Aethylcetyl- und Dicetyläther sind bei gewöhnlicher Temperatur fest.

Auch einige Aether mit ungesättigten Alkoholradicalen sind bekannt, z. B. Allyläther, $(C_3H_5)_2O$, und Vinyläthyläther, $C_2H_3-O-C_2H_5$ (Siedepunkt wie Aether). Dieselben können Brom direct addiren.

Isomerien. Die allgemeine Formel der gesättigten Aether ist $C_nH_{2n+2}O$. Jedem Aether entspricht also ein gesättigter Alkohol, $C_nH_{2n+2}O$, welcher demselben isomer ist; z. B.

C_2H_6O = Methyläther oder Aethylalkohol;

$C_4H_{10}O$ = Diäthyläther oder Butylalkohol u. s. f.

Von $C_4H_{10}O$ an sind aber auch verschiedene isomere Aether denkbar und bekannt; z. B. ist

$(C_2H_5)_2O$ isomer $CH_3.O.C_3H_7$ ($= C_4H_{10}O$);

desgleichen haben die Formel $C_6H_{14}O$:

Methylamyläther $CH_3.O.C_5H_{11}$,

Aethylbutyläther $C_2H_5.O.C_4H_9$ und

Dipropyläther $C_3H_7.O.C_3H_7$. Derartige Isomerien beruhen darauf, dass die Alkoholradicale (und Wasserstoff) einander homolog sind, so dass bei im Ganzen gleicher Anzahl von Kohlen-

stoffatomen auch die Summe der Wasserstoffatome gleich sein muss.

Man bezeichnet eine solche Isomerie, welche dadurch bedingt ist, dass Alkoholradicale, welche in den verschiedenen Fällen ungleich sind, deren Summe aber gleich ist, durch Vermittelung eines mehrwerthigen Elementes, hier Sauerstoff, verbunden sind, als **Metamerie**. Eines der Alkoholradicale kann auch durch Wasserstoff ersetzt sein.

Die Ermittlung der *Constitution* der Aether gründet sich a) auf ihre Synthese nach Bildungsweise 1. oder 2.; b) auf ihren Zerfall durch Jodwasserstoff nach S. 97.

Auch die Alkohole und die gleich viele Kohlenstoffatome enthaltenden Aether sind also „metamer“. Hiernach sind Alkohole Verbindungen, welche Wasserstoff und ein Alkoholradical, Aether hingegen solche, welche zwei Alkoholradicale durch Vermittelung von Sauerstoff gebunden enthalten.

Es versteht sich von selbst, dass bei den Aethern ferner alle diejenigen Isomerien vorkommen können, welche die Alkohole, und mithin Alkoholradicale, unter sich zeigen.

Arten der Isomerie. Die bis jetzt besprochenen Isomerien sind dreierlei Art. Die erste war die Isomerie der höheren Paraffine; man nennt sie, da sie auf eine Verschiedenheit der Kohlenstoffkette zurückzuführen ist, oft Kettenisomerie. Die Isomerie zwischen Aethylen- und Aethylidenchlorid, oder zwischen primärem und secundärem Propylalkohol beruht auf der Verschiedenheit des Orts des eingetretenen Halogens oder Hydroxyls bei gleicher Kohlenstoffatomkette: man nennt sie Ortsisomerie oder Stellungsisomerie. Zu diesen Arten von Isomerie kommt als dritte die Metamerie. — Weitere Arten sind bei den Benzolderivaten zu besprechen.

B. Geschwefelte Alkohole und Aether.

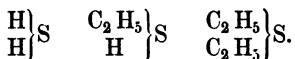
Von den Alkoholen und Aethern leiten sich durch Ersetzung des Sauerstoffatoms gegen ein Schwefelatom schwefelhaltige Substanzen ab. Dieselben sind leichte, anfangs sehr leicht flüchtige, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeiten von durchdringendem, lauchartigem, widerwärtigem Geruch. Bei den höheren Homologen wird gemäss der Erhöhung des Siedepunktes der Geruch schwächer und die Löslichkeit in Wasser geringer, wogegen

sie in Alkohol und Aether löslich bleiben. Sie sind leicht entzündlich.

Die Thioalkohole, $C_n H_{2n+1} \cdot SH$, auch Mercaptane oder Alkylsulfhydrate genannt, z. B. $C_2 H_5 \cdot SH$, Mercaptan, haben den chemischen Charakter einer schwachen Säure und sind im Stande, Salze, „Mercaptide“ zu bilden, zumal mit Quecksilberoxyd. Der Name „Mercaptane“ leitet sich her von „*Corpus mercurio aptum*“. Sie lösen sich in starker Kalilauge. Ihr Siedepunkt liegt wesentlich niedriger als derjenige der correspondirenden Alkohole.

Die Thioäther, $(C_n H_{2n+1})_2 S$, auch als Alkylsulfide bezeichnet, z. B. $(C_2 H_5)_2 S$, Aethylsulfid, sind hingegen neutrale flüchtige Flüssigkeiten ohne Säurecharakter.

Beide Classen von Verbindungen leiten sich vom Schwefelwasserstoff ab durch Ersetzung entweder eines oder beider Wasserstoffatome gegen Alkoholradicale, wie man in ähnlicher Weise Alkohol und Aether von Wasser ableitet:

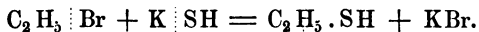


Ist im Schwefelwasserstoff nur ein Wasserstoffatom ersetzt gegen Alkoholradical, so ist noch eines übrig, welches, in der Verbindung seinen ursprünglichen Charakter bewahrend, leicht gegen Metalle ersetzbar ist. Dem entsprechend sind die Mercaptane einwerthige Verbindungen von schwachem Säurecharakter.

Die Constitution dieser Verbindungen ergibt sich ohne Weiteres aus ihren Bildungsweisen.

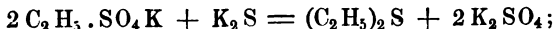
Bildungsweisen. Die *Mercaptane* entstehen:

1. Aus Halogenalkyl oder ätherschwefelsaurem Salz durch Erwärmen mit Kaliumsulfhydrat in concentrirter alkoholischer resp. wässriger Lösung:



2. Ferner aus Alkoholen durch Erhitzen mit Schwefelphosphor (Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel, *Kekulé*).

Analog entstehen die *Thioäther*: 1) aus Halogenalkyl oder alkylschwefelsaurem Salz durch neutrales Schwefelkalium:

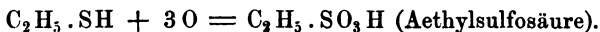


- 2) durch Behandlung der Aether mit Phosphorpentasulfid;
- 3) aus Halogenalkyl und Mercaptannatrium;
- 4) durch Destillation der Quecksilbermercaptide, neben Quecksilbersulfid.

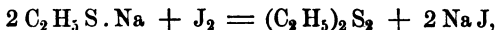
Auch „gemischte Sulfide“ (s. „gemischte Aether“) sind darstellbar, z. B. $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_3$, Methyläthylsulfid.

Verhalten. A. der *Mercaptane*. 1. Die Alkalisalze entstehen durch Einwirkung von metallischem Kalium oder Natrium. Die Quecksilbersalze bilden sich beim Erwärmen der alkoholischen Mercaptanlösung mit Quecksilberoxyd. Mit Quecksilberchlorid entstehen schwer lösliche Doppelverbindungen. Die Bleisalze entstehen aus Mercaptan und Bleiacetat beim Vermischen der alkoholischen Lösungen und sind meist gelb gefärbt.

2. Salpetersäure führt die Mercaptane über in Alkylsulfosäuren, z. B.:



3. Die Mercaptane oxydiren sich in Form der Natriumsalze durch Jod oder Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 (B. 18, 3178), häufig auch in ammoniakalischer Lösung an der Luft zu *Disulfiden*, z. B. *Aethyldisulfid*, $(C_2H_5)_2S_2$:

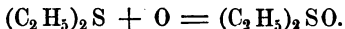


welche durch nascirenden Wasserstoff wieder reducirt werden und mit Salpetersäure *Disulfoxyde*, z. B. *Aethyldisulfoxyd*, $(C_2H_5)_2S_2O_2$, liefern.

4. Durch concentrirte Schwefelsäure entstehen keine den Aetherschwefelsäuren analogen Producte, sondern Disulfide.

B. Der *Thioäther*. 1. Sie geben mit Metallsalzen Doppelverbindungen, z. B. $(C_2H_5)_2S \cdot HgCl_2$.

2. Sie zeigen die Fähigkeit, Halogen oder Sauerstoff zu binden. So bildet Aethylsulfid mit Brom ein Dibromid, $(C_2H_5)_2S \cdot Br_2$, mit verdünnter Salpetersäure das *Diäthylsulfoxyd*:



Durch stärkere Oxydation werden die Sulfide oder Sulfoxyde in *Sulfone* verwandelt, z. B.: Aethylsulfid in (*Di*)äthylsulfon, $(C_2H_5)_2SO_2$, Methyläthylsulfid in *Methyläthylsulfon*, $(CH_3)(C_2H_5)SO_2$. Die *Sulfoxyde* werden durch nascirenden Wasserstoff zu *Sulfiden* reducirt, nicht aber die *Sulfone*.

3. Sehr interessant ist das Verhalten der Sulfide gegen *Halogenalkyl*. Z. B. vereinigen sich Schwefelmethyl und Jodmethyl schon in der Kälte zu *Trimethylsulfinjodid*, $(\text{CH}_3)_3\text{SJ}$, welches beim Erhitzen rückwärts in seine Componenten zerfällt. Dasselbe verhält sich ganz wie ein jodwasserstoffsaurer Salz, und liefert mit feuchtem Silberoxyd (nicht mit Alkali) eine Base: *Trimethylsulfinhydroxyd*, $(\text{CH}_3)_3\text{S.OH}$. Dieselbe steht als Base an Stärke dem Kalihydrat nicht nach, und ist demselben ausserordentlich ähnlich.

Methylmercaptan, *Methylsulphydrat*, $\text{CH}_3.\text{SH}$ (*Dumas* und *Peligo*t). Widerlich riechende Flüssigkeit, schon bei $+6^\circ$ siedend. Leichter als Wasser.

Methylsulfid, *Schwefelmethyl*, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ (*Regnault*). Farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 37° .

Aethylmercaptan, *Aethylsulphydrat*, „*Mercaptan*“, $\text{C}_2\text{H}_5.\text{SH}$, gleich $\text{CH}_3-\text{CH}_2.\text{SH}$ (*Zeise*, 1833). Ausserst widrig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 36° . Metallisches Natrium oder Natriumäthylat in Alkohol erzeugt

Natriummercaptid, $\text{C}_2\text{H}_5.\text{SNa}$, eine weisse, krystallinische Masse.

Quecksilbermercaptid, $(\text{C}_2\text{H}_5.\text{S})_2\text{Hg}$ (s. o.), bildet aus Alkohol krystallisirende weisse Blättchen. Mit Quecksilberchlorid liefert Mercaptan die Verbindung $\text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-\text{HgCl}$ als weissen Niederschlag.

Aethylsulfid, „*Diäthylsulfid*“, *Schwefeläthyl*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$. Flüssigkeit vom Siedepunkt 92° , in Wasser unlöslich. Seine Bromverbindung, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SBr}_2$ (s. o.), bildet gelbe Octaëder.

Aethyldisulfid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$. Darstellung aus Mercaptan und Jod. Unangenehm riechende, relativ hoch, bei 151° , siedende Flüssigkeit.

Aethylsulfoxyd, *Diäthylsulfoxyd*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}$. Dicke, wasserlösliche Flüssigkeit, welche sich mit 1 Mol. Salpetersäure vereinigen kann. Leicht reducirbar zum Sulfid.

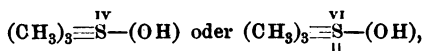
Aethylsulfon, *Diäthylsulfon*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_2$. Krystalle; siedet unzersetzt und ist nicht reducirbar.

Trimethylsulfinjodid, $(\text{CH}_3)_3\text{SJ}$, (s. o.) entsteht auch durch Erhitzen von Jodmethyl mit Schwefel. Weisse, wasserlösliche Krystalle.

Trimethylsulfinhydroxyd, $(\text{CH}_3)_3\text{S.OH}$ (*Oefele* 1833, *Cahours*). Aus dem Jodid durch feuchtes Silberoxyd darzustellen (s. o.). Dem Kalihydrat sehr ähnliche, nicht unzersetzt flüchtige Base, welche aus der Luft Kohlensäure anzieht, die Haut ätzt, Ammoniak austreibt, mit Säuren unter Wärmeentwicklung Salze bildet etc.

Die beschriebenen Verbindungen haben besonderes Interesse für die Frage nach der **Werthigkeit des Schwefels**.

Da im Aethylsulfid beide Alkoholradicale an Schwefel gebunden sind, so wird dies auch im Aethylsulfon der Fall sein. Anderenfalls wären die Sulfone voraussichtlich leicht verseifbar (siehe äthylschweflige Säure). Der Schwefel ist in ihnen daher wahrscheinlich sechswerthig, entsprechend der Formel $\text{C}_2\text{H}_5 \text{---} \text{S} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{---} \text{C}_2\text{H}_5$. Isomere der Sulfone, welche leicht verseifbar sind, hat man neuerdings kennen gelernt (s. *Otto*, B. 18, 2500). Auch die Sulfinhydroxyde lassen sich bei Annahme zweiwerthigen Schwefels nur gezwungen, als additionelle Verbindungen erklären. Die Formel $(\text{CH}_3)_2\text{S} + \text{CH}_3\text{OH}$ für Trimethylsulfinhydroxyd würde keine Rechenschaft von dem stark basischen Charakter dieser Substanz geben, da nicht verständlich wäre, wie ein solcher durch Hinzutreten des neutralen Methylalkohols zu dem gleichfalls neutralen Methylsulfid hervorgerufen werden sollte. Wahrscheinlicher ist eine Formel:



wenngleich auch eine solche nicht alle Schwierigkeiten hebt.

In Bezug auf **Isomerien** walten im Uebrigen bei den Schwefelverbindungen dieselben Verhältnisse ob, wie bei den entsprechenden Sauerstoffverbindungen.

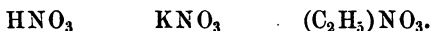
Auch **Sulfide ungesättigter Alkoholradicale** existiren, z. B.: **Vinylsulfid**, $(\text{C}_2\text{H}_3)_2\text{S}$, in *Allium ursinum* nachgewiesen, Siedepunkt 101° , und

Allylsulfid, $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{S}$ (*Wertheim*, 1844), welches im Oel von *Allium sativum*, dem Knoblauchöl, in *Thlapsi arvense* etc. enthalten ist und aus Allyljodid durch Schwefelkalium darstellbar ist (*Hofmann*, *Cahours*). Siedepunkt 140° .

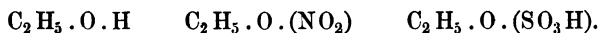
Selen- und Tellurverbindungen von Alkoholradicalen sind zum Theil durch höchst widerwärtigen, ekelhaften, lang anhaltenden Geruch ausgezeichnet.

C. Ester der Alkohole (mit anorganischen Säuren), und ihre Isomeren.

Man kann die Ester (s. S. 77 u. 85) von den Säuren in der Weise ableiten, dass man den vertretbaren Wasserstoff der letzteren gegen Alkoholradicale austauscht, wie die Salze durch Austausch des Wasserstoffs gegen Metall entstehen:



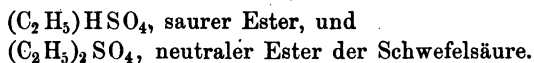
Oder man leitet sie von den Alkoholen ab durch Austausch des alkoholischen Wasserstoffatoms gegen das Säureradical (resp. den mit OH verbundenen Säurerest):



Die verschiedenen Schreibweisen der Ester, wie $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NO}_3$, $\text{NO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)$, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$ etc., sind völlig gleichberechtigt.

Von einbasischen Säuren giebt es nur eine Art von Estern, welche den neutralen Salzen derselben analog sind: die neutralen Ester.

Von zweibasischen Säuren existiren zwei Reihen von Estern: 1. saure Ester, den sauren Salzen, und 2. neutrale Ester, den neutralen Salzen entsprechend, z. B.:



Von dreibasischen Säuren kennt man, wie drei Arten von Salzen, so auch drei Esterarten etc.

Die Zusammensetzung der Ester ist daher jener der Salze vollkommen analog, so dass man in die Definition der mehrbasischen Säuren ihr Verhalten bei der Esterbildung mit einschliessen kann.

Die neutralen Ester sind meist flüssig, von neutraler Reaction und oft sehr angenehmem Geruch, sowie relativ niedrigem Siedepunkte; sie sind (event. im Vacuum) unzersetzt flüchtig und meistens in Wasser fast oder ganz unlöslich.

Die sauren Ester hingegen, auch Estersäuren genannt, sind sauer reagirende und weit unbeständigere, in Wasser gewöhnlich sehr leicht lösliche Substanzen, die nicht ohne Zersetzung flüchtig sind und noch als Säuren fungiren, also Salze und Ester bilden können. Sie sind geruchlos.

Alle Ester sind dadurch charakterisirt, dass sie beim Kochen mit Alkalien oder mit Säuren, oder auch beim Ueberhitzen mit Wasserdampf (auf 150° , 180°), zuweilen schon beim Mischen mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasseraufnahme rückwärts in ihre Componenten zerfallen, „verseift“ werden (s. S. 82).

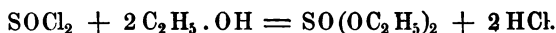
Bildungsweisen. 1. Ester entstehen häufig direct aus ihren Componenten unter Wasseraustritt (Gleichung S. 85).

Indessen tritt eine solche Reaction nur dann ein, wenn das dabei entstehende Wasser irgendwie, z. B. durch Verwandtschaft zu

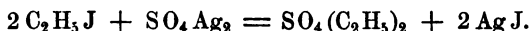
der angewandten Säure, etwa concentrirter Schwefelsäure, unschädlich gemacht wird, da sonst im umgekehrten Sinne der Gleichung wieder Zersetzung rückwärts vor sich gehen würde.

Eine directe Esterbildung verläuft nicht quantitativ, wegen der störenden Einwirkung des bei der Reaction entstehenden Wassers; bei äquivalenten Mengen Alkohol und Säure wird, selbst bei anhaltendem Erwärmen, ein nicht überschreitbarer Gleichgewichtszustand erreicht; ein Ueberschuss von Säure oder Alkohol vermehrt die Ausbeute. Man lässt daher häufig die Säure in statu nascendi einwirken, indem man ein Salz derselben mit concentrirter Schwefelsäure und dem Alkohol gemischt destillirt, oder indem man ein Gemisch des Alkohols und der Säure in auf 130° erhitzte concentrirte Schwefelsäure tropfen lässt, wobei der Ester überdestillirt, oder indem man jenes Gemisch mit gasförmiger Salzsäure sättigt. Letzteres ist eine sehr gebräuchliche Methode, welche zum Theil wohl ähnlich wie Bildungsweise 3. verläuft. Vergl. S. 96, sub 1.

2. Man behandelt den Alkohol mit dem Chlorid der Säure, z. B.:



3. Man erhitzt das Silbersalz der Säure mit Alkyljodid:



Es ist dies eine sehr allgemein anwendbare, auf doppeltem Austausch beruhende Methode, welche aber oft zu Isomeren der zu erwartenden Ester führt (s. u.).

Ausser den wirklichen Säureestern werden in dieser Abtheilung auch einige Classen von Säurederivaten abgehandelt, welche jenen isomer sind und sich von ihnen zumal durch ihre *Nichtverseifbarkeit*, also durch *grössere Beständigkeit*, unterscheiden: die Nitroverbindungen, Sulfosäuren, Phosphinsäuren etc. Auch sollen aus Zweckmässigkeitsgründen bereits hier die Cyanwasserstoffsäure-Derivate der Alkohole besprochen werden. Dieselben zeigen gleichfalls nicht die normale Ester-Verseifbarkeit in Alkohol und Säure, zerfallen vielmehr durch verseifende Mittel in anderer Richtung.

1. Ester der Salpetersäure.

Man stellt dieselben direct aus den Componenten dar, wobei man zur Vermeidung von Oxydationswirkungen etwas Harnstoff zusetzt.

Sie sind bewegliche Flüssigkeiten von angenehmem Geruch und süssem Geschmack, aber bitterem Nachgeschmack, welche in Wasser fast unlöslich sind.

Die Salpetersäureester enthalten sehr viel Sauerstoff im Molecül in leicht abgebbarer Form, und explodiren daher bei plötzlichem starkem Erhitzen. Sie sind leicht verseifbar durch Kochen mit Alkalien. Zinn und Salzsäure reduciren sie zu Hydroxylamin, NH_2OH , z. B.:

$\text{C}_2\text{H}_5(\text{NO}_3) + 3\text{Sn} + 6\text{HCl} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NH}_3\text{O} + 3\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
also tritt auch hier Abspaltung des Stickstoffs vom Alkoholradical, ähnlich wie bei der Verseifung, ein.

Salpetersäuremethylester, $\text{CH}_3 \cdot (\text{NO}_3)$, = $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot (\text{NO}_2)$, ist eine farblose, bei 66° siedende Flüssigkeit.

Salpetersäureäthylester, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot (\text{NO}_2)$ (*Millon*), Siedepunkt 86° . Brennbar mit weissem Licht.

2. Derivate der salpetrigen Säure. (Nitrite und die isomeren Nitroverbindungen.)

α . Ester der salpetrigen Säure, HNO_2 .

Werden durch Einleiten von Stickstofftrioxyd in die Alkohole, oder durch Einwirkung von Alkalinitrit und Schwefelsäure auf dieselben erhalten. Gewürzig riechende Flüssigkeiten von neutraler Reaction und sehr niedrigem Siedepunkte. Sie sind *leicht verseifbar*; auch durch Wasserstoff in statu nascendi wird *Alkohol* zurückgebildet, neben Ammoniak.

Constitution: siehe Nitroverbindungen.

Aethylnitrit, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot (\text{NO})$ (*Kunkel*, 1681, früher „versüsster Weingeist“ oder „Salpeteräther“ genannt). Bewegliche Flüssigkeit, durchdringend ätherisch, etwa wie Borsdorfer Aepfel riechend und eigenthümlich stechend schmeckend. Siedepunkt $+ 18^\circ$. Brennt mit heller weisser Flamme. Die weingeistige Lösung ist als „*Spiritus aetheris nitrosi*“ officinell und wird als Geschmackscorrigens verwendet. Aethyl- wie auch Amylnitrit werden zur Darstellung von Diazoverbindungen (s. d.) angewandt.

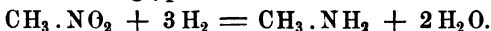
Methylnitrit, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$. Gasförmig.

Amylnitrit, $\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$. Siedepunkt 96° . Schwach gelbliche Flüssigkeit. Wird als Arzneimittel verwendet; es bewirkt Erweiterung der Blutgefäße und Erschlaffung der contractilen Muskeln.

Mit diesen Estern sind isomer die

β. Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe.

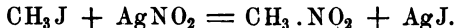
Dieselben sind farblose Flüssigkeiten von ätherischem Geruch, welche sich in Wasser kaum oder nicht lösen, und wesentlich höher siedend als die Isomeren. Sie sind, wie letztere, unzersetzt destillirbar und explodiren gelegentlich bei raschem Erhitzen. Von den Salpetrigsäure-Estern sind sie fundamental dadurch verschieden, dass sie *nicht verseifbar* sind und durch Reduction *Amidverbindungen*, Amine (s. d.) liefern, dass also der Stickstoff nicht abgespalten wird:



Nitromethan, $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2$ (*Kolbe, V. Meyer, 1873*). Siedepunkt 99 bis 101°. Schwerer als Wasser.

Nitroäthan, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$ (*V. Meyer und Stüber, 1872*). Siedepunkt 113 bis 114°. Der Dampf explodirt noch nicht bei weit höherer Temperatur. Brennt mit heller Flamme.

Bildungsweisen. Die Nitroverbindungen entstehen: 1. durch Behandlung von Jodalkyl mit salpetrigsaurem Silber (*V. Meyer*):

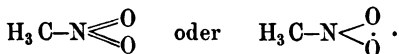


Hierbei entsteht aus Jodmethyl Nitromethan; aus Jodäthyl hingegen Nitroäthan zu etwa gleichen Theilen mit dem Isomeren. Aus den höheren Alkyljodiden entstehen, neben zurücktretenden Mengen Nitroalkyl, überwiegend Salpetrigsäureester. Von diesen sind erstere durch Destillation leicht zu trennen.

2. Ferner bildet sich Nitromethan aus monochloressigsaurem Kali und salpetrigsaurem Kali, durch Austausch von Chlor gegen die Nitrogruppe und Abspaltung von Kohlensäure (*Kolbe*).

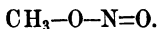
Hingegen entstehen Nitroverbindungen nicht resp. nur höchst selten durch directe Einwirkung von Salpetersäure auf die Kohlenwasserstoffe (Unterschied von den Benzolkohlenwasserstoffen).

Die **Constitution** der Nitroverbindungen ergibt sich aus der Thatsache, dass sie nicht verseifbar sind, dass bei ihrer Reduction der Stickstoff nicht abgespalten wird, und letzterer in den hierdurch entstehenden Aminen (s. d.) direct an Kohlenstoff gebunden ist. Daher muss auch in ihnen der *Stickstoff direct an das Alkoholradical*, d. h. an *Kohlenstoff gebunden* sein, so dass ihre Constitutionsformel ist: $\text{R}-\text{NO}_2$; z. B. Nitromethan, $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2$, d. i. (je nachdem Stickstoff fünf- oder dreiwertig ist):

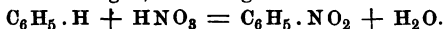


Direct an ein Alkoholradical gebundener Stickstoff wird also durch verseifende Mittel nicht abgespalten.

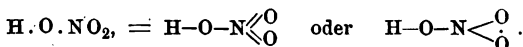
Da der Stickstoff der isomeren Salpetrigsäureester hingegen bei der Verseifung wie auch bei der Reduction leicht vom Alkoholradical abgelöst und hierbei Alkohol zurückgebildet wird, so ist er offenbar *nicht direct* an Kohlenstoff gebunden, sondern durch *Vermittelung* von *Sauerstoff*. Die Salpetrigsäureester erhalten daher die Constitutionsformel $R.O.(NO)$; z. B. Methylnitrit, $CH_3.O.(NO)$, d. i. (bei dreiwertbigem Stickstoff):



Hieraus folgt für die **salpetrige Säure** als hypothetisches Hydrat die Formel $H.O.N:O$, als Anhydrid die Formel $(NO)_2O$. Gleichzeitig ergibt sich hieraus die **Constitution** der **Salpetersäure**. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe, z. B. Benzol, C_6H_6 , erzeugen mit letzterer Nitroverbindungen, nach folgendem Schema:



Die Salpetersäure enthält also eine Nitrogruppe, an Hydroxyl gebunden, entsprechend der Formel:



Verhalten. 1. Durch Reductionsmittel, wie Eisen und Essigsäure, Zinn und Salzsäure, entstehen **Amine**, s. oben.

2. Sind die Nitroverbindungen primär oder secundär, d. h. leiten sie sich von primären oder secundären Alkoholen ab, so dass das die Nitrogruppe bindende Kohlenstoffatom gleichzeitig noch mit Wasserstoff verbunden ist, so ist in den alsdann vorhandenen Atomgruppen $-CH_2.NO_2$ oder $=CH.NO_2$ der Wasserstoff durch Metalle ersetzbar. Solche Nitroverbindungen besitzen daher den Charakter von **Säuren**.

So entsteht z. B. aus Nitroäthan durch alkoholisches Natron die Verbindung $CH_3.CHNa.NO_2$, aus Nitromethan das Salz $CH_2Na.NO_2$, welches wie ersteres explosive, feine Nadeln bildet.

Anders verhalten sich die Nitroverbindungen tertiärer Alkohole. Da sie an dem die Nitrogruppe bindenden Kohlenstoffatom keinen Wasserstoff enthalten, so haben sie *keinen Säurecharakter*. Der acidificirende Einfluss der Nitrogruppe erstreckt sich nicht auf Wasserstoffatome, die sich an anderen Kohlenstoffatomen befinden.

Der Wasserstoff in den primären und secundären Nitroderivaten, welcher am gleichen Kohlenstoffatom steht wie die Nitrogruppe, kann

auch gegen Brom ersetzt werden. So lange neben diesem Brom und der Nitrogruppe noch Wasserstoff an dem betreffenden Kohlenstoffatom vorhanden ist, besitzt dieser stark sauren Charakter; wird er aber auch gegen Brom ersetzt, so wird die Verbindung neutral, z. B. ist $\text{CH}_3 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{NO}_2$, Dibromnitroäthan, neutral.

3. Die primären Nitroverbindungen geben mit concentrirter Salzsäure bei 140° Säuren der Essigsäurereihe von gleichem Kohlenstoffgehalte, neben Hydroxylamin.

4. Die Nitroalkyle verhalten sich gegen salpetrige Säure sehr verschieden. Die primären geben damit Nitrolsäuren, die secundären Pseudonitrole, die tertiären reagiren nicht damit.

So entsteht aus Nitroäthan, $\text{CH}_3 - \text{C} \begin{smallmatrix} \text{H}_2 \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$, „Aethylnitrolsäure“,

$\text{CH}_3 - \text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{OH} \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$, eine lichtgelbe Krystalle bildende Säure, deren Alkalisalze intensiv roth gefärbt sind. Analog verhält sich normales Nitropropan. Hingegen giebt secundäres Nitropropan, $(\text{CH}_3)_2 = \text{CH}(\text{NO}_2)$, das „Propylpseudonitrol“, $(\text{CH}_3)_2 = \text{C}(\text{NO})(\text{NO}_2)$ (?), eine weisse, krystallisirte, indifferente, nicht saure Substanz, die geschmolzen oder in Lösung blau gefärbt ist.

Diese Reactionen, welche übrigens nur bei den niedrig-molecularen Alkoholen (bei den primären bis C_8 , bei den secundären bis C_6) eintreten, sind geeignet zur Unterscheidung der primären, secundären oder tertiären Natur eines Alkohols (S. 85). Man löst die aus deren Jodiden leicht darstellbaren Nitrokohlenwasserstoffe in Kalilauge, versetzt mit Natriumnitrit, säuert mit Schwefelsäure an, macht wieder alkalisch und beobachtet, ob eine Rothfärbung (primärer Alkohol) oder eine Blaufärbung (secundärer Alkohol) oder gar keine Färbung (tertiärer Alkohol) auftritt.

Anhang zu den Nitroverbindungen.

Chlorpikrin, $\text{CCl}_3 \cdot \text{NO}_2$; ist eine schwere Flüssigkeit von äusserst stechem Geruche, und dem Siedepunkt 112° , welche aus vielen Kohlenwasserstoffverbindungen bei gleichzeitiger Einwirkung von Salpetersäure und Chlor, Chlorkalk etc., besonders reichlich aus Pikrinsäure und Chlorkalk entsteht.

Auch Di-, Tri- und Tetranitroderivate der gesättigten Kohlenwasserstoffe existiren, so das **Nitroform**, $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$, eine in ihrer Zusammensetzung dem Chloroform entsprechende gelbe, krystallisirbare Verbindung, und **Tetranitromethan**, $\text{C}(\text{NO}_2)_4$, weisse Krystalle, unzersetzt siedend.

3. Derivate der untersalpetrigen Säure.

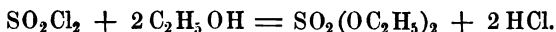
Die untersalpetrige Säure, HNO resp. $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, kann in einen Ester von der Formel $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{O}_2$, **Diazoäthoxan** (Zorn), übergeführt werden, ein schon bei 40° explodirendes Oel.

4. Ester von Säuren des Chlors

sind bekannt, z. B. **Unterchlorigsäureäthylester**, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{Cl}$, und **Ueberchlorsäureäthylester**, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{ClO}_3$. Leicht explodirende Flüssigkeiten. Ersterer entsteht durch Einleiten von Chlor in ein Gemisch von Natronlauge und Alkohol, und siedet bei 36° .

5. Ester der Schwefelsäure.

Die neutralen Ester entstehen: a) aus rauchender Schwefelsäure und Alkohol; b) aus Silbersulfat und Alkyljodid; c) aus Alkoholen und Sulfurylchlorid:



Die sauren Ester der primären Alkohole, „Aetherschwefelsäuren“ genannt, entstehen direct aus den Componenten. Secundäre und tertiäre Alkohole liefern keine Aetherschwefelsäuren.

a) **Schwefelsäureäthylester**, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$, ist eine farblose, in Wasser unlösliche, ölige Flüssigkeit von angenehmem, pfeffermünzartigem Geruche. Bei starker Kälte fest. Siedepunkt 208° .

Leicht verseifbar durch Erwärmen mit Alkohol (Aetherbildung) oder Kochen mit Wasser, nur langsam durch kaltes Wasser.

b) **Aethylschwefelsäure**, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_4\text{H} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ (1802 *Dabit*), entsteht beim Vermischen von Alkohol und Schwefelsäure nach der bei Aether gegebenen Gleichung 1), indess nicht quantitativ; es tritt ein Gleichgewichtszustand ein (s. S. 106).

Sie unterscheidet sich von der Schwefelsäure scharf durch die Wasserlöslichkeit ihrer Baryum-, Calcium- und Bleisalze und kann daher von ihr durch Darstellung dieser Salze mittelst Baryumcarbonat etc. leicht getrennt werden. Sie entsteht auch aus Aethylen und Schwefelsäure bei höherer Temperatur. Sie bildet schön krystallisirende Salze, welche oft schon beim Kochen der concentrirten wässerigen Lösung langsam Spaltung in schwefelsaures Salz und Alkohol erleiden, zumal bei Gegenwart überschüssigen Alkalis. Dieselben werden häufig statt Jodäthyl etc. zur Darstellung anderer Aethylverbindungen benutzt.

Die freie Säure wird aus dem Baryumsalze durch die berechnete Menge Schwefelsäure dargestellt und ist eine farblose, ölige, am Glase nicht haftende Flüssigkeit, die langsam schon

beim Verdunsten oder Aufbewahren der Lösung, schnell beim Kochen, in Alkohol und Schwefelsäure zerfällt, d. h. verseift wird.

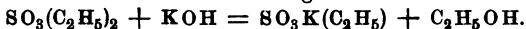
Die Methyl-, Amyl- etc. Verbindungen sind analog.

6. Derivate der schwefligen Säure (Schwefligsäureester und die isomeren Sulfosäuren).

α. Ester der schwefligen Säure.

a) **Schwefligsäureäthylester**, $\text{SO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, ist eine ätherisch riechende, aus Thionylchlorid, SOCl_2 , und Alkohol darstellbare Flüssigkeit von Pfeffermünzgeruch, welche durch Wasser schnell verseift wird.

b) **Aethylschweflige Säure**, $\text{SO}_2 \cdot \text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)$. Ihr sehr unbeständiges Kalisalz wird aus Schwefligsäureäthylester durch partielle Verseifung mittelst eines Moleküls Kalilauge erhalten:

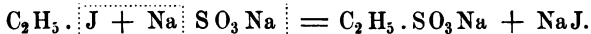


Die freie Säure ist nicht existenzfähig wegen sofortigen Zerfalls in die Componenten, d. i. Verseifung.

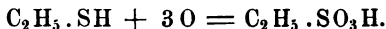
Analoge Ester anderer Alkohole sind bekannt.

β. Sulfosäuren (Sulfonsäuren) und ihre Ester.

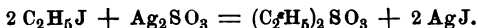
Bildungsweisen. 1. Aus Alkyljodid und schwefligsaurem Natron oder Ammoniak entsteht alkylsulfosaures Salz:



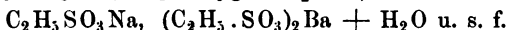
2. Durch Oxydation von Mercaptanen mit Salpetersäure entstehen Sulfosäuren:



3. Sulfosäureester bilden sich bei der Einwirkung von Jodalkyl auf Silbersulfid:



a) **Aethylsulfosäure**, *Aethansulfosäure*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3 \text{H}$ (Löwig 1839, H. Kopp 1840), ist eine starke, in Wasser sehr leicht lösliche, hygroskopische, einbasische Säure, welche von der isomeren äthylschwefligen Säure durch ihre Beständigkeit scharf unterschieden ist, indem sie in wässriger Lösung und auch beim Kochen mit Alkalien oder Säuren *nicht* verseift wird. Wird durch kochende concentrirte Salpetersäure nicht verändert, auch nicht von freiem Chlor, erst schmelzendes Kali zerlegt sie. Schmeckt stark sauer, hinterher unangenehm. Bildet krystallisirende Salze, z. B. $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3 \text{K} + \text{H}_2\text{O}$, hygroskopisch; ferner:



Mit Fünffach-Chlorphosphor geben die Sulfosäuren Chloride, z. B. die Aethylsulfosäure das Aethylsulfochlorid, $C_2H_5SO_2Cl$, eine unzersetzt bei 177^0 siedende Flüssigkeit, die an der Luft raucht und sich mit Wasser wieder zersetzt zu Aethylsulfosäure und Salzsäure. Nascirender Wasserstoff reducirt es zu Mercaptan.

Mit Zinkstaub liefert es das Zinksalz einer eigenthümlichen, in Wasser leicht löslichen, syrupösen Säure, der

Aethylsulfinssäure, $C_2H_5 \cdot SO_2H$, welche durch weitere Reduction ebenfalls Mercaptan giebt. Ihr Natriumsalz, mit Aethylbromid, C_2H_5Br , behandelt, giebt Aethylsulfon. Bildet einen dem letzteren isomeren unbeständigen Ester (s. S. 104).

Die **Methylsulfosäure**, $CH_3 \cdot SO_3H$, wurde von Kolbe 1845 aus der Verbindung $CCl_3 \cdot SO_2Cl$, dem **Trichlormethylsulfochlorid**, dargestellt, welches aus der Wechselwirkung von Schwefelkohlenstoff, Chlor und Wasser erhalten worden war. Syrupförmig.

b) **Aethylsulfosäureäthylester**, $C_2H_5 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$, ist isomer dem Schwefligsäureäthylester und als Ester der (beständigen) Aethylsulfosäure nur zur Hälfte verseifbar. Man stellt ihn aus Silbersulfit und Jodäthyl dar. Siedepunkt 213^0 .

Die Sulfosäureester haben beträchtlich höheren Siedepunkt als die isomeren Schwefligsäureester.

Constitution. Aus der Bildung der Sulfosäuren aus Mercaptanen durch Oxydation, und der (indirecten) Umkehrbarkeit dieser Reaction (s. Aethylsulfinssäure) folgt, dass der Schwefel in ihnen *direct an das Alkoholradical* gebunden ist; die Aethylsulfosäure hat daher die Constitution $C_2H_5 \cdot SO_3H$, d. i. wenn man den Schwefel als sechswerthig betrachtet: $\begin{array}{c} C_2H_5 \\ | \\ HO > S \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow O \end{array} \end{array}$.

Hieraus folgt die Constitution des Natriumsulfits zu $Na-(SO_3Na)$, die des hypothetischen Schwefligsäurehydrats zu $H-(SO_3H)$, die der Schwefelsäure zu $H-O-(SO_3H)$.

Die leicht verseifbaren eigentlichen Schwefligsäureester enthalten daher offenbar den Schwefel *nicht direct*, sondern durch Vermittelung von Sauerstoff an Kohlenstoff gebunden, so dass sich für sie die folgenden Formeln ergeben:

Aethylschweflige Säure: $C_2H_5 \cdot O \cdot SO_2H$;

Schwefligsäureäthylester, $C_2H_5O \cdot SO \cdot O \cdot C_2H_5$ oder $SO(OC_2H_5)_2$.

Verwandt mit der Methylsulfosäure sind:

Methandisulfosäure, $CH_2(SO_3H)_2$ (krystallinisch),

Methantrisulfosäure, $CH(SO_3H)_3$ (desgleichen), u. s. f.

7. Ester von drei- und mehrbasischen Säuren.

Ester der Phosphorsäure: $\text{PO}(\text{OR})_3$, $\text{PO}(\text{OR})_2(\text{OH})$ und $\text{PO}(\text{OR})(\text{OH})_2$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$), existiren; desgleichen solche der phosphorigen Säure und der unterphosphorigen Säure. Mit jenen der beiden letzteren sind verwandt die Phosphinsäuren etc. (siehe Phosphine).

Auch Ester der Borsäure und Kieselsäure existiren.

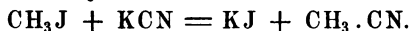
8. Alkoholderivate der Cyanwasserstoffsäure. (Nitrile und die isomeren Isonitrile.)

Die Cyanwasserstoffsäure, HCN (s. Cyanverbindungen), liefert durch Austausch ihres Wasserstoffatoms gegen Alkoholradicale zwei Classen von Abkömmlingen, welche man beide nicht als Ester bezeichnen kann, da sie bei Verseifung nicht rückwärts in Alkohol und Blausäure, sondern nach anderer Richtung zerfallen.

 α . Cyanide der Alkoholradicale, Nitrile.

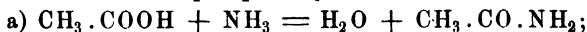
Farblose, unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten oder feste Körper von nicht unangenehmem ätherischem, schwach lauchartigen Geruche, leichter als Wasser, und gegen dieses relativ beständig. Die Anfangsglieder sind mit Wasser mischbar, die höheren sind darin unlöslich. Sie siedeten ungefähr bei gleicher Temperatur wie die zugehörigen Alkohole.

Bildung. 1. Beim Erhitzen von Jodalkyl mit Cyankalium, oder von alkylschwefelsaurem Kali mit Ferrocyankalium:



Methylcyanid

2. Aus den einbasischen Säuren, welche ein Atom Kohlenstoff mehr als die nach 1. zu verwendenden Alkohole enthalten, durch Destillation ihrer Ammoniaksalze, und Behandlung der zunächst unter Wasserabspaltung gebildeten Verbindungen, der *Säureamide* (s. diese), mit einem wasserentziehenden Mittel, z. B. Phosphorpentoxyd (*Hofmann*), auch Phosphorpentachlorid oder -sulfid; auch wohl direct aus den Ammoniaksalzen der Säuren durch Phosphorpentoxyd:



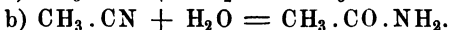
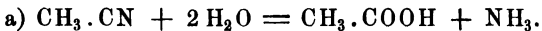
Acetamid



Zufolge dieser Bildungsweise heissen die Körper auch Nitrile der einbasischen Säuren, z. B. $\text{CH}_3 \cdot \text{CN} = \text{Methylcyanid} = \text{Acetonitril}$; $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CN} = \text{Propionitril}$ etc.

3. Die höheren Nitrile ($\text{C} > 5$) entstehen aus den Amidén der um ein Kohlenstoffatom reicheren Säuren der Essigsäurereihe, wie aus den gleich viele Kohlenstoffatome enthaltenden primären Aminen, durch Brom und Natronlauge (*Hofmann*). Siehe „Säureamide“.

Verhalten. 1. Die Nitrile sind sehr reactionsfähige Körper, welche durch verseifende Mittel: Kochen mit Säuren, mit Alkalien, Ueberhitzen mit Wasser zerfallen in diejenigen Säuren, aus welchen sie auch dargestellt werden, und Ammoniak (die Amide der Säuren können dabei als Zwischenproducte entstehen):

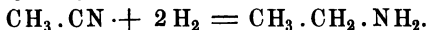


Es ist dies eine *sehr wichtige Reaction*, weil sie von den Alkoholen $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot \text{OH}$ zu den um ein Kohlenstoffatom reicheren Säuren der Essigsäurereihe $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot \text{COOH}$ führt. (*Dumas, Malaguti, Le Blanc*, sowie *Frankland* und *Kolbe*, 1847).

2. So wie durch Anlagerung von Wasser an Methylcyanid Acetamid, so entsteht durch Anlagerung von Schwefelwasserstoff Thiacetamid.

3. Durch Addition von Halogenwasserstoff entstehen Amidchloride oder Imidchloride (s. diese); durch die von Ammoniakbasen: Amidine (s. diese). Auch Halogene addiren sich, wodurch leicht zersetzliche Verbindungen entstehen (siehe Säurederivate).

4. Anlagerung von Wasserstoff führt zu Aminen (S. 120):



Aethylamin

5. Durch metallisches Kalium oder durch Salzsäuregas tritt mehrfach Polymerisation ein; so giebt Methylcyanid das Kyanmethin (siehe d.), eine einsäurige, monokline Prismen bildende Base.

Constitution. Siehe bei Isonitrilen.

Acetonitril, $\text{CH}_3 \cdot \text{CN}$, findet sich in den Destillationsproducten der Zuckerschlempe und im Steinkohlentheer. Siedepunkt 82° . Brennbar. Mit Wasser mischbar.

Propionitril, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CN}$, **Butyronitril**, $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CN}$, **Valeronitril**, $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CN}$, sind angenehm bittermandelartig riechende Flüssigkeiten. **Palmitonitril**, $\text{C}_{15}\text{H}_{31} \cdot \text{CN}$, ist paraffinähnlich.

116 IV. Derivate der einwerthigen Alkohole.

Auch Cyanverbindungen *ungesättigter* Alkoholradicale existiren, z. B. **Allylcyanid**, $C_3H_5.CN$ (siehe Crotonsäure).

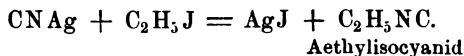
Knallsäure. Durch Erwärmen von Alkohol mit Salpetersäure und salpetersaurem Quecksilberoxyd entsteht das **Knallquecksilber**, $C_2HgN_2O_2$: seidenglänzende Prismen, die durch Erhitzen oder Stoss äusserst heftig explodiren. Dasselbe findet zum Füllen der Zündhütchen, Dynamitpatronen u. s. f. ausgedehnte Verwendung. Concentrirte Salzsäure zersetzt es zu Ameisensäure und Hydroxylamin. Das analoge **Knallsilber** ist noch explosiver. Die freie Knallsäure ist höchst unbeständig.

Knallsäure erscheint nach *Kekulé* als Nitroacetonitril, $CH_3(NO_2).CN$, dessen Wasserstoffatome durch den acidificirenden Einfluss der Nitro- und Cyangruppe gegen Metalle leicht ersetzbar geworden sind. Nach *Divers* soll sie die Constitution $O < \begin{matrix} N:C.OH \\ N:\dot{C}H \end{matrix}$ besitzen. Vgl. z. B. J. Chem. Soc. 1884, 13, 25.

β. Isocyanide, Isonitrile oder Carbylamine.

Farblose, in Wasser schwer oder nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeiten von schwach alkalischer Reaction, unerträglichem, furchtbarem Geruche und giftigen Eigenschaften, welche etwas niedriger wie die Nitrile sieden.

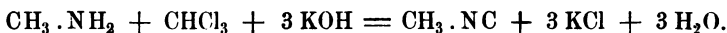
Bildung. 1. Durch Erhitzen der Jodide der Alkoholradicale mit Cyansilber (*Gautier*), wobei zunächst eine Doppelverbindung mit Cyansilber entsteht:



Mit Cyankalium entstehen nach S. 114 die Nitrile.

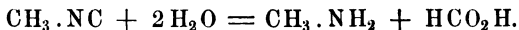
2. Bei der Destillation von alkylschwefelsaurem Kali mit Cyankalium, neben den Nitrilen, in geringer Menge.

3. Aus primären Aminen (siehe diese) bei Einwirkung von Chloroform und alkoholischem Kali (*Hofmann* 1869):



Verhalten. 1. Die Isonitrile sind von den Nitrilen fundamental verschieden durch ihr Verhalten gegen Wasser oder verdünnte Säuren; mit ersterem zerfallen sie beim Ueberhitzen, mit letzteren leicht in der Kälte in Ameisensäure und in die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Aminbasen, aus welchen sie auch

dargestellt werden können:



Gegen Alkalien sind sie sehr beständig.

2. Die Isonitrile sind hingegen fähig, Salzsäure, Schwefelwasserstoff etc. zu addiren, wobei andere Verbindungen als aus den Nitrilen entstehen, z. B. mit Salzsäure krystallinische Substanzen, welche von Wasser mit Heftigkeit zersetzt werden in Amine und Ameisensäure.

3. Einzelne Isonitrile gehen beim Erhitzen auf höhere Temperatur in die isomeren Nitrile über.

Methylisocyanid, $\text{CH}_3.\text{NC}$. Siedepunkt 58° .

Aethylisocyanid, $\text{C}_2\text{H}_5.\text{NC}$. Siedepunkt 82° .

Constitution. Die Constitution der Nitrile folgt aus ihrer engen Beziehung zu den Säuren. Das *Kohlenstoffatom* der Cyangruppe $-\text{CN}$ bleibt bei Einwirkung verseifender Mittel an das Alkoholradical gebunden und steht also in *directer Bindung* mit dem *Kohlenstoffatom* desselben. Der *Stickstoff* wird hingegen als Ammoniak abgespalten und ist also *nicht* direct ans Alkoholradical gebunden. Mithin hat Acetonitril die Constitution: $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$.

Bei den Isonitrilen ist es umgekehrt der *Stickstoff*, welcher, wie aus ihren nahen Beziehungen zu den Aminbasen hervorgeht, *direct* an das *Alkoholradical* gebunden sein muss, da die Amine aus den Isonitrilen sowohl leicht darstellbar als auch in sie leicht überführbar sind. Das *Kohlenstoffatom* der Cyangruppe hingegen wird bei der Zersetzung durch Säure abgespalten und ist mithin *nicht* direct an den Kohlenstoff des Alkoholradicals gebunden, also nur durch Vermittelung des Stickstoffs. Es ergibt sich daher die Constitutionsformel der Isonitrile zu $\text{R}-\text{NC}$, also wahrscheinlich $\text{R}-\text{N}\equiv\text{C}$, z. B. Methylcarbylamin, $\text{CH}_3-\text{N}\equiv\text{C}$, etc.

Für den gewöhnlichen Gebrauch ist der Unterschied zwischen den beiden Arten von Verbindungen durch die Schreibweisen $\text{CH}_3.\text{CN}$ und $\text{CH}_3.\text{NC}$ genügend ausgedrückt.

D. Stickstoffbasen der Alkoholradicale.

Durch Einführung von Alkoholradicalen an Stelle von Wasserstoff in das Ammoniak resp. seine Salze entsteht die wichtige Classe der Ammoniakbasen oder Amine und Ammoniumbasen der Alkoholradicale.

Die Amine, welche niedrigere Alkoholradicale enthalten, sind dem Ammoniak ausserordentlich ähnlich und selbst stärker

basisch. Sie besitzen ammoniakalischen Geruch, bilden mit flüchtigen Säuren weisse Nebel, vereinigen sich mit Salzsäure (etc.) unter Wärmeentwicklung zu Salzen, und liefern mit Platinchlorid und Chlorgold Doppelsalze. Sie fällen ferner viele Metallsalze; ein Ueberschuss löst die Fällungen oft wieder auf.

Die Anfangsglieder dieser Classe sind brennbare Gase. Die folgenden Glieder sind niedrig siedende Flüssigkeiten, zunächst wie jene in Wasser noch leicht löslich; indess nimmt mit zunehmendem Kohlenstoffatomgehalt die Löslichkeit in Wasser und die Flüchtigkeit ab. Die höchsten Glieder der Reihe sind geruchlose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Substanzen von hohem Siedepunkte und basischem Charakter.

Alle Aminbasen sind beträchtlich leichter wie Wasser.

Die Ammoniumbasen sind feste, leicht zerfliessliche Basen von dem Kalihydrat äusserst ähnlichen Eigenschaften.

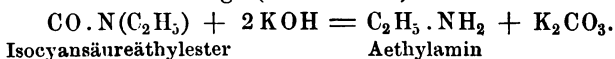
Eintheilung. Man theilt die Stickstoffbasen der Alkoholradicale, je nachdem, ob sie ein, zwei, drei oder vier Alkoholradicale enthalten, ein in *primäre* oder Amidbasen, *secundäre* oder Imidbasen, *tertiäre* oder Nitrilbasen und *quaternäre* Basen; die drei ersteren leiten sich von Ammoniak, NH_3 , die letzteren vom hypothetischen Ammoniumhydroxyd, NH_4OH , ab.

Amine oder Ammoniakbasen			Ammoniumbasen
primäre	secundäre	tertiäre	quaternäre
$\text{NH}_2(\text{CH}_3)$ Methylamin Gas (S.-P. -6°)	$\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ Dimethylamin (S.-P. 7°)	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$ Trimethylamin (S.-P. 3°)	$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J}$ Tetramethylammoniumjodid
$\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ Aethylamin (S.-P. 19°)	$\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ Diäthylamin (S.-P. 56°)	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ Triäthylamin (S.-P. 89°)	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{OH}$ Tetraäthylammoniumhydroxyd
etc.	etc.	etc.	etc.

Die Alkoholradicale können gesättigte oder ungesättigte sein.

Vorkommen. Einzelne Substanzen dieser Reihe finden sich in der Natur, so das Methylamin und Trimethylamin (s. u.).

Bildungsweisen. 1. Aus *Isocyansäureäthern* (s. d.) durch Behandeln mit Kalilauge (Wurtz 1848):

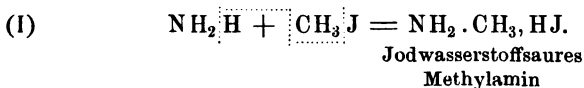


Diese Bildungsweise führt zu primären Basen.

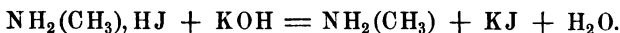
1^a. Auch die Sulfoisocycansäureäther, die Senföle (s. diese), geben beim Erhitzen mit concentrirten Säuren diese Basen.

2. Durch directe Einführung der Alkoholradicale in das *Ammoniak*, indem man letzteres in concentrirter Lösung mit Jodmethyl, Chloräthyl etc., auch Methylnitrat, erhitzt.

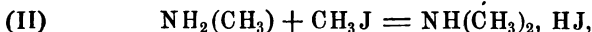
Dabei wird zunächst ein Wasserstoffatom gegen ein Alkoholradical ausgetauscht, und die entstehende Base tritt mit dem gleichzeitig sich bildenden Halogenwasserstoff zu einem Salze zusammen, nach folgendem Schema:



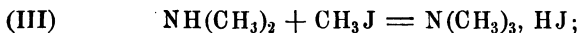
Aus diesem Salze kann durch Destillation mit Kalihydrat das freie Methylamin leicht gewonnen werden:



Das Methylamin kann sich nun aufs Neue mit Jodmethyl vereinigen zu jodwasserstoffsäurem Dimethylamin:

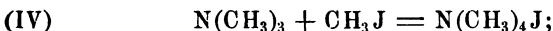


welches wieder mit Kalihydrat die freie Base liefert, die dann zum dritten Male mit Jodmethyl in Reaction treten kann:



durch erneute Destillation des entstandenen Productes mit Kalihydrat entsteht schliesslich das freie Trimethylamin.

Das Trimethylamin endlich kann nochmals mit Jodmethyl eine Verbindung eingehen:



die so entstehende Substanz, das Tetramethylammoniumjodid, ist nun aber kein Salz einer Aminbase mehr, sondern das einer Ammoniumbase, und wird durch Destillation mit Kalilauge nicht mehr zersetzt.

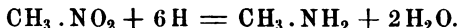
Durch Verwendung mehrerer ungleicher Alkyljodide statt des Methyljodids gelangt man zu Basen, welche verschiedene Alkoholradicale gleichzeitig enthalten, d. h. zu „gemischten“ Aminen etc., z. B.: $\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7) = \text{Methyläthylpropylamin}.$

Die oben gegebenen Gleichungen (I) bis (IV) verlaufen in Wirklichkeit nicht streng nacheinander, sondern gleichzeitig neben ein-

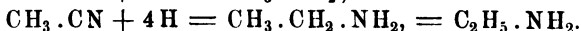
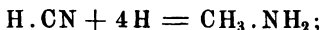
ander. Man erhält daher zunächst ein Gemisch aller drei zu erwartenden Aminbasen. Man trennt dieselben, da fractionirte Destillation nicht zum Ziele führt, indem man ihr verschiedenes Verhalten gegen Oxaläther, $C_2O_2(OC_2H_5)_2$ (s. d.), benützt.

Methylamin erzeugt mit demselben wesentlich: 1) Dimethyloxamid, $C_2O_2(NH.CH_3)_2$ (fest), neben etwas 2) Monomethyloxaminsäureester, $C_2O_2(OC_2H_5)(NH.CH_3)$ (flüssig); Dimethylamin hingegen 3) Dimethyloxaminsäureäthylester, $C_2O_2(OC_2H_5)N(CH_3)_2$ (flüssig). Trimethylamin wirkt auf Oxaläther nicht ein. Beim Erwärmen des Reactionsproductes auf dem Wasserbade destillirt letztere Base allein ab; die zurückbleibenden Verbindungen werden getrennt (s. B. 3, 776; 8, 760) und einzeln durch Destillation mit Kali zerlegt, wobei 1) und 2) Methylamin, 3) Dimethylamin liefert.

3. Die *Nitroverbindungen* liefern bei der Reduction primäre Amidverbindungen (s. S. 109), z. B.:



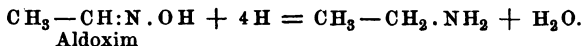
4. Durch Behandeln der *Nitrile* und auch der *Blausäure* mit nascirendem Wasserstoff (S. 115; *Mendius*, 1862):



4 a. Die Isonitrile zersetzen sich mit Salzsäure unter Bildung der primären Aminbasen, aus denen sie auch entstehen (Seite 116).

5. Primäre Amine ($C \leq 6$) stellt man nach *Hofmann* durch Einwirkung von Brom und Natronlauge auf die *Amide* der um ein Kohlenstoffatom reicheren Säuren dar (siehe Amide).

6. Aus den Aldehyden und Ketonen. Die *Oxime* (S. 140) resp. die *Hydrazone* (S. 141 und 148) dieser Verbindungen sind reducirt zu primären Aminen (*H. Goldschmidt*; *J. Tafel*), z. B.:



Aldoxim

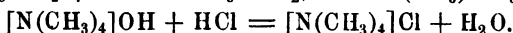
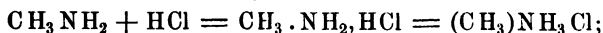
Isomerien. Unter den Aminbasen existiren zahlreiche Isomerien, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	C_2H_7N	C_3H_9N	$C_4H_{11}N$
Isomere:	$NH_2(C_2H_5)$ $NH(CH_3)_2$	$NH_2(C_3H_7)$ $NH(CH_3)(C_2H_5)$ $N(CH_3)_3$	$NH_2(C_4H_9)$ $NH(CH_3)(C_3H_7)$ und $NH(C_2H_5)_2$ $N(CH_3)_2(C_2H_5)$.

Diese Art der Isomerie ist gleicher Art wie jene der Aether (S. 100), nämlich Metamerie. Ausserdem können von (C_3H_7) an noch die

Isomeren der Alkoholradicale in Erscheinung treten. Es können der Theorie nach ebenso viel Amine C_n als Alkohole C_{n+1} existiren.

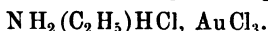
Verhalten. 1. Allgemeines Verhalten s. o. Bei der Salzbildung verhalten sich die Amine genau wie Ammoniak; die Ammoniumbasen wie Kalihydrat:



Die entstehenden Salze sind weisse, krystallinische, leicht in Wasser lösliche, oft zerfliessliche Verbindungen. Die salzsauren Salze treten mit Platinchlorid zu meist krystallisirten Platindoppelverbindungen zusammen, welche dem Ammoniumplatinchlorid, $2NH_4Cl, PtCl_4$, analog zusammengesetzt sind; also z. B.:



Aehnliches gilt für die Chlorgold-doppelsalze, z. B.:



2. Durch verseifende Mittel, wie Alkalien, Säuren, werden die Stickstoffbasen der Alkoholradicale *nicht verändert*; auch schwer durch oxydirende Mittel (s. B. 8, 1237).

3. Die Unterscheidung zwischen den verschiedenen Classen der Aminbasen beruht darauf, dass in den primären Basen noch zwei, in den secundären noch ein Wasserstoffatom, in den tertiären keines mehr *durch Alkoholradical ersetzbar* ist. An Stelle des Wasserstoffs können auch Säureradical, z. B. Acetyl, C_2H_3O (s. Säureamide), eingeführt werden, in die primären zweimal, in die secundären einmal, in die tertiären nicht. Die derart aus isomeren Aminen entstehenden Producte sind durch die Analyse von einander zu unterscheiden. So giebt Propylamin mit Jodmethyl die Base $C_3H_7N(CH_3)_2 = C_5H_{13}N$; das isomere Methyläthylamin die Base $(CH_3)(C_2H_5)N(CH_3) = C_4H_{11}N$; das gleichfalls isomere Trimethylamin endlich, $(CH_3)_3N = C_3H_9N$, bleibt unverändert.

Die primären Basen unterscheiden sich von den anderen weiter durch ihr Verhalten gegen Chloroform, Schwefelkohlenstoff und salpetrige Säure.

4. Mit Chloroform und alkoholischem Kali reagiren nur die primären Basen unter Bildung von Isonitrilen (S. 116).

5. Mit Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung erwärmt, reagiren nur die primären und secundären Basen unter Bildung

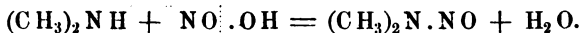
122 IV. Derivate der einwerthigen Alkohole.

von Dithiocarbaminsäurederivaten (s. d.); nur die primären können dann in Senföle (s. d.) übergeführt werden.

6. Salpetrige Säure wirkt auf die primären Basen unter Rückbildung der Alkohole, z. B.:



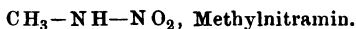
Secundäre Basen hingegen liefern mit salpetriger Säure Nitroverbindungen, z. B. „Dimethylnitrosamin“:



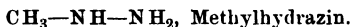
Diese „Nitrosamine“ sind neutrale, unzersetzt siedende, gelblich gefärbte Flüssigkeiten von gewürzigem Geruch (*Geuther*). Sie regeneriren bei der Behandlung mit starken Reductionsmitteln die secundären Basen, auch beim Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure. Hingegen können sie durch schwache Reductionsmittel in Hydrazine (S. 124) umgewandelt werden. Sie leisten zur Reinigung der secundären Basen oft vortreffliche Dienste.

Auf tertiäre Amine wirkt salpetrige Säure nicht ein.

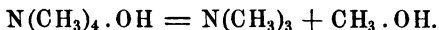
6 a. Durch indirecte Einwirkung von Salpetersäure (B. 22, Ref. 295) entstehen *Nitramine*, d. i. Amine, in welchen ein Amidwasserstoffatom durch die Nitrogruppe ersetzt ist, z. B.:



Desgleichen entstehen durch indirecte Einführung einer Amidgruppe die *Hydrazine* (S. 124):



7. Während die Aminbasen aus ihren Salzen durch Alkalien in Freiheit gesetzt werden, sind aus den quaternären Salzen durch Kalihydrat die freien Basen nicht darstellbar, weil letztere so stark, wenn nicht stärker basisch als Kalihydrat sind. Hingegen verhalten sich jene Salze wie halogenwasserstoffsäure, z. B. gegen Silbernitrat. Die zugehörigen Basen, z. B. $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ können aus ihnen durch feuchtes Silberoxyd abgeschieden werden. Dieselben sind dem Kalihydrat ausserordentlich ähnlich. Sie können nicht unzersetzt destillirt werden, sondern zerfallen bei der Destillation unter Rückbildung der tertiären Base, wobei die Tetramethylbase ausserdem Methylalkohol, die homologen Basen Olefin und Wasser bilden:



Sie sind von grossem Interesse für die Erkenntniss der Valenz des Stickstoffs, indem sie schwerer durch dreiwertigen als durch

fünfwerthigen Stickstoff zu erklären sind (vergl. Trimethylsulfinhydroxyd). Zu Gunsten der Fünfwerthigkeit des Stickstoffs in ihnen spricht auch die Thatsache, dass die Salze: $N(CH_3)_2(C_2H_5) + C_2H_5Cl$ und $N(CH_3)(C_2H_5)_2 + CH_3Cl$ identisch sind (V. Meyer u. Lecco).

8. Die quaternären Jodide spalten sich beim Erhitzen rückwärts in tertiäre Base und Jodalkyl. Sie vereinigen sich mit zwei oder vier Atomen Brom oder Jod zu *Tri-* und *Pentabromiden*, *-jodiden*, z. B. $N(CH_3)_4J \cdot J_4$ (dunkle Nadeln); $N(C_2H_5)_4J \cdot J_2$ (lasurblaue Nadeln). Dieselben sind als additionelle Verbindungen aufzufassen, da sie ihr überschüssiges Halogen leicht wieder verlieren.

Auch Hepta- und Enneajodide existiren.

Methylamin, CH_3NH_2 . *Vorkommen* in Mercurialis perennis und annua („Mercurialin“); im Knochendestillat, im Holzdestillat, in der Häringslake. *Entsteht* bei manchen Zersetzungen organischer Verbindungen, z. B. aus Alkaloiden, aus Caffeïn durch Kochen mit Baryhydrat; aus salzsaurem Trimethylamin durch Erhitzen.

Am leichtesten ist es *darstellbar* aus Acetamid, Brom und Natronlauge (B. 18, 2737). Es ist ein dem Ammoniak sehr ähnliches Gas, aber stärker basisch und in Wasser leichter löslich; sein Geruch ist zugleich ammoniakalisch und etwas fischartig. Unter -6° flüssig. Es brennt mit gelblicher Flamme. In wässriger Lösung fällt es wie Ammoniak viele Metallsalze und löst oft die entstandenen Hydroxyde wieder auf.

Löst zum Unterschiede von Ammoniak Nickel- und Kobalthydroxyd nicht.

Das salzsaure Salz, $NH_2(CH_3), HCl$, bildet grosse, irisirende Blätter, ist sehr zerfliesslich und in Alkohol leicht löslich; das Platinsalz bildet goldgelbe Schuppen oder hexagonale Tafeln. Das Sulfat bildet mit $Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O$ einen Alaun. Auch ein Carbonat existirt.

Dimethylamin, $(CH_3)_2NH$. *Vorkommen*. Im Peruguano, im Holzessig. *Entsteht* auch bei der Zersetzung des Nitrosodimethylanilins (s. d.) durch Natronlauge. Gas, unter $+7^\circ$ flüssig.

Trimethylamin, $(CH_3)_3N$. In der *Natur* ziemlich verbreitet: in Chenopodium vulvaria, in Arnica montana, in den Blüthen von Crataegus oxyacantha, des Birnbaumes etc.; ferner in der Häringslake (Wertheim).

Entsteht als Zersetzungsproduct des Betaïns der Runkelrübe, daher bei der Destillation der Schlempe, neben Ammoniak, Dimethylamin etc., Methylalkohol, Acetonitril.

Ammoniakalisch und durchdringend fischartig riechendes Gas, unter $+ 3^{\circ}$ flüssig.

Tetramethylammoniumjodid, $N(CH_3)_4J$, entsteht in grosser Menge direct aus Ammoniak und Jodäthyl. Weisse Nadeln oder grosse Prismen von bitterem Geschmack.

Tetramethylammoniumhydroxyd, $N(CH_3)_4OH$. Feine, leicht zerfliessliche Nadeln. Bildet viele (giftige) Salze, z. B. auch Platindoppelsalz, Sulfid und Polysulfid, Cyanid etc.

Aethylamin, $C_2H_5NH_2$. Zur Darstellung nach *Hofmann* dient das rohe Aethylchlorid, ein Nebenproduct der Chloralddarstellung. Bei $+ 19^{\circ}$ siedende Flüssigkeit, stärker als Ammoniak, von stark ammoniakalischem Geruch und ätzendem Geschmack. Mit Wasser ist es unter Wärmeentwicklung in jedem Verhältniss mischbar. Angezündet verbrennt es mit gelber Flamme.

Löst Thonerde, nicht Eisenoxydhydrat, schwer Kupferoxydhydrat, nicht Cadmiumoxydhydrat.

Aethylstickstoffchlorid, $C_2H_5 \cdot NCl_2$, aus der vorigen Verbindung durch Chlorkalk erhalten; gelbes, höchst stechend riechendes Oel.

Diäthylamin, $(C_2H_5)_2NH$. Siedepunkt 56° . Löst Zinkoxydhydrat nicht.

Triäthylamin, $(C_2H_5)_3N$. In Wasser nur wenig lösliche, ölige, stark alkalische Flüssigkeit vom Siedepunkt 89° . Die mit Metallsalzen erzeugten Niederschläge sind im Ueberschuss des Fällungsmittels meist unlöslich.

N.-Propylamin, $C_3H_7 \cdot NH_2$. Siedepunkt 49° .

Iso-Propylamin, $C_3H_7 \cdot NH_2$. Siedepunkt $31,5^{\circ}$.

Methyläthylamin, $(C_2H_5)NH(CH_3)$. Siedepunkt 34° bis 35° .

Vinylamin, $(C_2H_3)NH_2$. Leicht zersetzliche Base.

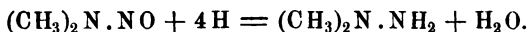
Hexadecylamin, $(C_{16}H_{33})NH_2$. Blätterig krystallinische, paraffinähnliche Base ohne Geruch, vom Schmelzpunkt 45° .

Tricetylamin, $(C_{16}H_{33})_3N$. Feste Masse.

Anhang: Hydrazine.

Als Hydrazine bezeichnet *E. Fischer* (Ann. 190, 67; 199, 281, 294) eine Reihe eigenthümlicher, meist flüssiger, den Aminen sehr ähnlicher Basen, welche zwei Atome Stickstoff im Molecül

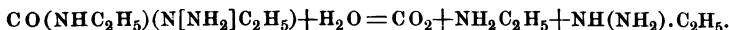
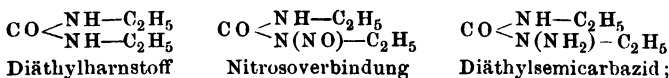
enthalten und sich vom „Diamid“ oder „Hydrazin“, $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ (Curtius, B. 20, 1633), ableiten. Von den Aminen unterscheiden sie sich besonders durch ihre Fähigkeit, alkalische Kupferoxydlösung (Fehling'sche Lösung), meist schon in der Kälte, zu reduciren, und durch ihre geringe Resistenz gegen oxydirende Mittel. Gegen Reduktionsmittel sind sie indess sehr beständig. Sie entstehen z. B. durch Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf die Nitrosamine (Seite 122; weiteres s. u.):



Je nachdem an einem Stickstoffatom des Diamids ein oder beide Wasserstoffatome gegen Alkoholradicale [R] ersetzt sind, unterscheidet man primäre Hydrazine, $\text{R}-\text{NH}-\text{NH}_2$, und secundäre, $\text{R}_2=\text{N}-\text{NH}_2$.

Methylhydrazin, $\text{CH}_3-\text{NH}-\text{NH}_2$. Relativ leicht darstellbar (B. 21, 1809).

Aethylhydrazin, $\text{C}_2\text{H}_5-\text{NH}-\text{NH}_2$. Behandelt man Diäthylharnstoff (s. d.) mit salpetriger Säure, so entsteht eine Nitrosoverbindung, welche durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in das sogenannte „Diäthylsemicarbazid“ verwandelt wird. Letzteres zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in Kohlensäure, Aethylamin und Aethylhydrazin:



Das Aethylhydrazin ist eine bewegliche, farblose Flüssigkeit von ätherischem und schwach ammoniakalischem Geruch, die bei 100° siedet. Ist sehr hygroskopisch; bildet an feuchter Luft weisse Nebel; ist in Wasser und Alkohol unter Wärmeentwicklung löslich und wirkt ätzend auf Kork und Kautschuk.

Diäthylhydrazin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{NH}_2$, entsteht aus Diäthylnitrosamin (s. o.). Es ist dem Aethylhydrazin sehr ähnlich.

Quecksilberoxyd oxydirt es zu

Tetraäthyltetrazon, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2=\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{N}=(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, einem farblosen, mit Wasserdämpfen flüchtigen, stark basischen Oel.

Verhalten der Hydrazine gegen *Aldehyde* und *Ketone*: s. d.

Die **Constitution** der Hydrazine ergibt sich aus ihren Bildungsweisen. Da z. B. im Diäthylnitrosamin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{NO}$, die Nitrosogruppe wegen ihrer leichten Abspaltbarkeit (S. 122) nicht an den Kohlenstoff, sondern nur an den Stickstoff des Amins

gebunden sein kann, so hat man die gleiche Atombindung für das durch Reduction entstehende Hydrazin anzunehmen.

Durch symmetrischen Ersatz je eines Wasserstoffatoms im „Diamid“ entstehen die *Hydrazoverbindungen*, $R-NH-NH-R$ (siehe aromatische Hydrazoverbindungen).

E. Phosphor-, Arsen- etc. Verbindungen.

1. Phosphorverbindungen der Alkoholradicale.

Wie vom Ammoniak, so leiten sich vom Phosphorwasserstoff durch Eintritt von Alkoholradicalen an Stelle von Wasserstoff Verbindungen ab: die primären, secundären und tertiären Phosphine, zu welchen gerade wie bei den Aminen quaternäre Verbindungen, Phosphoniumbasen, hinzutreten. Die ersteren sind den Aminen in der Zusammensetzung und einigen Eigenschaften ganz entsprechend, z. B. auch *nicht verseifbar*; von ihnen aber dadurch unterschieden, dass sie

1) dem kaum mehr basischen Charakter des Phosphorwasserstoffs entsprechend theilweise nur schwache Basen sind, die nicht auf Lackmus wirken.

Die Salze des Monäthylphosphins zersetzen sich mit Wasser, nicht aber die Salze der secundären und tertiären Verbindungen, dem entsprechend, dass die Alkoholradicale von schwach basificirender Wirkung sind.

2) die Leichtentzündlichkeit des Phosphorwasserstoffs wiederspiegeln und demgemäss sich an der Luft sehr energisch oxydiren und leicht von selbst entzünden;

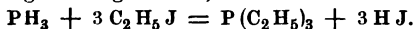
3) bei vorsichtiger Sauerstoffzufuhr zu Säuren oder Oxyden, welche sich von der Phosphorsäure ableiten, oxydirt werden, und sich auch zum Theil mit Schwefel oder Halogen verbinden.

Sie besitzen, entsprechend dem unangenehmen Geruch des Phosphorwasserstoffs, einen äusserst starken betäubenden Geruch; das Aethylphosphin z. B. hat einen wahrhaft bewältigenden Geruch, und erzeugt auf der Zunge und bis tief in den Schlund hinab einen intensiv bitteren Geschmack.

U e b e r s i c h t.

P h o s p h i n e			Phosphoniumbas.
primäre	secundäre	tertiäre	quaternäre
$(\text{CH}_3)\text{PH}_2$ Methylphosphin Gas, Siedep. — 14^0 selbstentzündlich	$(\text{CH}_3)_2\text{PH}$ Dimethylphosphin Flüss., Siedep. 25^0	$(\text{CH}_3)_3\text{P}$ Trimethylphosphin Flüss., Siedep. 41^0 rauchend	$(\text{CH}_3)_4\text{PJ}$ und $(\text{CH}_3)_4\text{P} \cdot \text{OH}$ Tetramethylphosphoniumhydroxyd
liefern durch Oxydation			kaliähnlich : giebt beim Erhitzen CH_4 und
mit rauchender Salpetersäure		an der Luft	
$(\text{CH}_3)\text{PO}(\text{OH})_2$ Methylphosphosäure paraffinähnlich Schmelzp. 105^0	$(\text{CH}_3)_2\text{PO}(\text{OH})$ Dimethylphosphinsäure Schmelzp. 76^0	$(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ Trimethylphosphinoxyd zerfl. Nadeln Schmelzp. 240^0	

Bildung. 1) Die tertiären Phosphine entstehen direct aus Phosphorwasserstoff und Alkyljodid, neben quaternären Verbindungen, analog Bildungsweise 2) der Amine:



2) Primäre und secundäre Phosphine bilden sich hingegen nach A. W. Hofmann (1871) aus Jodphosphonium und Alkyljodiden beim Erhitzen mit Zinkoxyd, z. B.:

$2 \text{C}_2\text{H}_5\text{J} + 2 \text{PH}_4\text{J} + \text{ZnO} = 2 \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H} + 2 \text{HJ} + \text{ZnJ}_2 + \text{H}_2\text{O}$, und können von einander getrennt werden durch die (S. 126) erwähnte Zersetzlichkeit der Salze der primären Phosphine durch Wasser.

3) Ferner entstehen die tertiären Phosphine (nach Thénard 1846, erste Beobachtung) aus Phosphorcalcium und Alkyljodid;

4) aus Phosphortrichlorid und Zinkmethyl.

5) Die Phosphoniumverbindungen entstehen durch Vereinigung von tertiären Verbindungen mit Halogenalkyl, und sind den Ammoniumverbindungen sehr ähnlich.

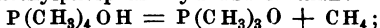
Methylphosphin, $\text{CH}_3 \cdot \text{PH}_2$ (Hofmann), ist ein in Alkohol und Aether leicht lösliches, neutral reagirendes, selbst entzündliches Gas von furchtbarem Geruch.

Trimethylphosphin, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, geht an der Luft über in

Trimethylphosphinoxyd, $\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{O}$ (siehe obige Tabelle), das unzersetzt destillirt und von sehr beständigem Charakter ist.

Mit Schwefel bildet das Phosphin ein dem Oxyd analoges Sulfid, mit zwei Atomen Chlor ein Dichlorid, $P(CH_3)_3 Cl_2$; mit Schwefelkohlenstoff verbindet es sich zu einer in charakteristisch rothen Blättchen krystallisirenden Verbindung (empfindliche Reaction; *Hofmann*).

Tetramethylphosphoniumhydroxyd, $P(CH_3)_4 OH$. Im Gegensatz zum entsprechenden Ammoniumhydroxyd zersetzt es sich beim Erhitzen in Trimethylphosphinoxyd und Methan:

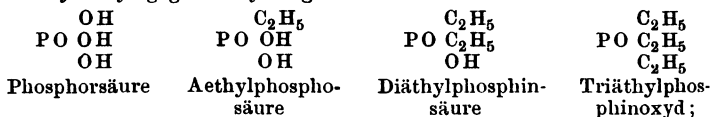


desgleichen die Tetraäthylverbindung unter Bildung von Aethan etc.

Das **Triäthylphosphin**, $P(C_2H_5)_3$, besitzt keine alkalische Reaction; es riecht in concentrirtem Zustande betäubend, in verdünntem sehr angenehm hyacinthenähnlich.

Die Tendenz des Phosphors, in fünfwerthigen Zustand überzugehen, äussert sich bei diesen Verbindungen in charakteristischer Weise. — Die Gruppe $P(CH_3)_4$ ist ein stark positives einwerthiges, die Gruppe $P(CH_3)_3$ ein stark positives, zweiwerthiges Radical; erstere ist mit den Alkalimetallen, letztere mit dem Calciummetall vergleichbar. Der Metalloidcharakter des Phosphors geht also durch Hinzutreten der Alkylgruppen in einen mehr metallischen Charakter über.

Die besprochenen Phosphorsäuren, Phosphinsäuren und Phosphinoxyde können von der Phosphorsäure durch Austausch von Hydroxyl gegen Alkyl abgeleitet werden:



die ersteren lassen sich auch als Alkoholabkömmlinge der phosphorigen resp. unterphosphorigen Säure auffassen, aber nicht als deren Ester, da sie nicht verseifbar sind.

2. Arsenverbindungen der Alkoholradicale.

Entsprechend der Aehnlichkeit des Arsens mit Phosphor und Stickstoff leiten sich auch vom Arsen Alkoholradicalverbindungen ab. Jedoch unterscheiden sich dieselben, im Einklang mit dem schon mehr metallischen Charakter des Arsens, von den vorigen Verbindungen dadurch, dass das Arsen neben Alkoholradicalen keinen Wasserstoff, sondern nur electronegative Elemente, wie Chlor oder Sauerstoff, zu binden vermag. Analoga des Monomethylamins und Dimethylamins existiren also nicht, wohl aber das Trimethylarsin, welches dem Trimethylamin und -phosphin analog ist. Als primäre und secundäre Verbindungen treten auf: Monomethylarsendichlorid, CH_3-AsCl_2 , Dimethylarsenchlorid, $(CH_3)_2=AsCl$, und analoge Substanzen.

	Typus	A r s i n e			Arsoniumbasen
		primäre	secundäre	tertiäre	quaternäre
I.	AsCl ₃	AsCl ₂ (CH ₃) Methylarsen- dichlorid Flüss., S.-P. 133 ⁰	AsCl(CH ₃) ₂ Kakodylchlorid Flüss., S.-P. 100 ⁰	As(CH ₃) ₃ Trimethylarsin Flüss., S.-P. 70 ⁰	As(CH ₃) ₄ . OH Tetramethyl- arsenhydroxyd, kaliähnlich;
II.	AsCl ₅	Chloradditionsproducte:			As(CH ₃) ₄ J Tafeln;
		AsCl ₄ (CH ₃) Methylarsen- tetrachlorid	AsCl ₃ (CH ₃) ₂ Kakodyltri- chlorid	AsCl ₂ (CH ₃) ₃ Trimethyl- arsendichlorid	AsCl(CH ₃) ₄ Tetramethyl- arsenchlorid
Entsprechende Oxyde:					
III.	As ₂ O ₃	As(CH ₃)O Methylarsen- oxyd Prism., Sm.-P. 95 ⁰	[As(CH ₃) ₂] ₂ O Kakodyloxyd Flüss., S.-P. 150 ⁰		
IV.	AsO(OH) ₃	(CH ₃)AsO(OH) ₂ Methylarsin- säure Tafeln	(CH ₃) ₂ AsO(OH) Kakodylsäure Prismen, Sm.-P. 200 ⁰	(CH ₃) ₃ AsO Trimethylarsin- oxyd Krystalle	

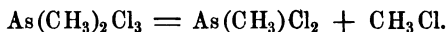
Diese Verbindungen sind farblose Flüssigkeiten von betäubendem Geruch und zum Theil unerträglich reizender Wirkung auf die Schleimhäute. Sie besitzen keine basischen Eigenschaften. Ausser ihnen existiren noch quaternäre Verbindungen, welche den quaternären Phosphoniumverbindungen völlig analog sind.

Das Halogen der Chlorverbindungen ist leicht gegen die äquivalente Menge Sauerstoff austauschbar. So entsprechen den chlorhaltigen Verbindungen der Reihe I der Uebersichtstabelle die Oxyde der Reihe III. Dieselben sind flüssige oder feste, betäubend riechende Substanzen, welche sich wie basische Oxyde verhalten; sie gehen durch Salzsäure wieder in die Chloride der Reihe I über.

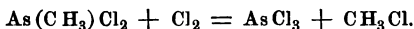
Auch hier tritt sehr ausgesprochen die Neigung des Arsens hervor, aus dem (scheinbar) dreierwerthigen in den fünferwerthigen Zustand überzugehen. Die obigen Chloride und das Trimethylarsin vereinigen sich alle mit zwei Chloratomen zu Verbindungen des Typus AsX₅ (s. Uebersicht, II. Reihe). Die obigen Sauer-

stoffverbindungen des Typus AsX_3 (Reihe III), sowie das Trimethylarsin sind desgleichen oxydirbar zu den um ein Sauerstoffatom (oder zwei OH) reicheren Verbindungen, Säuren oder Oxyden, der Reihe IV [z. B. das Kakodyloxyd, $(\text{R}_2\text{As})_2\text{O}$, zu Kakodylsäure, $\text{R}_2\text{As}\cdot\text{OOH}$], welche auch aus den Chloriden der Reihe II durch Austausch von Halogen gegen Sauerstoff resp. Hydroxyl entstehen. Solche Producte sind dann völlig analog den oben besprochenen Phosphosäuren, Phosphinsäuren und Phosphinoxyden.

Die Verbindungen $\text{As}(\text{CH}_3)_x\text{Cl}_{3-x}$ des Typus AsX_3 (Reihe II) zerfallen (*Baeyer*) alle beim Erhitzen unter Abspaltung von Chlormethyl und liefern so Verbindungen $\text{As}(\text{CH}_3)_{x-1}\text{Cl}_{4-x}$ (Typus AsX_3), z. B.:



Die Abspaltung des Chlormethyls findet um so leichter statt, je weniger Methylgruppen im Molecül vorhanden sind, so dass $\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2$ bei stärkerem Erhitzen, $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_3$ bei 50° , $\text{As}(\text{CH}_3)\text{Cl}_4$ schon bei 0° zerfällt. Lässt man daher Chlor auf $\text{As}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so präsentirt sich die Reaction als directer Austausch von Alkyl gegen Chlor:



Will man Arsen für ein dreierwerthiges Element halten, so kann man für diese Ansicht eine Stütze darin finden, dass AsCl_5 nicht und auch $\text{As}(\text{CH}_3)_5$ nicht sicher existiren; man fasst dann die Verbindungen des Typus AsX_5 auf als moleculare Verbindungen von $\text{AsX}_3 + \text{Cl}_2$. Die Anlagerung des Chlormolecüls wäre dann durch die latente Affinität des Chlors zum Arsen und zum Alkoholradical bedingt, welche in der That bei höherer Temperatur in der Abspaltung von Chloralkyl ihren Ausdruck findet.

Interessant ist die Existenz des isolirten Radicals $-\text{As}(\text{CH}_3)_2$, des Kakodyls, welches wie das freie „Methyl“ (Aethan) die verdoppelte Formel $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4$ („Di-arsendimethyl“) zeigt.

A. Tertiäre Arsine.

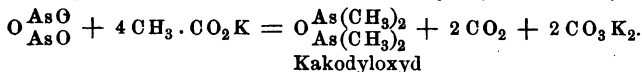
Bildungsweisen: 1. Aus Arsennatrium und Alkyljodid (*Cahours* und *Riche*): $\text{AsNa}_3 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{J} = \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + 3\text{NaJ}$.

2. Aus Zinkalkyl und Arsentrichlorid (*Hofmann*).

Arsentrimethyl, $\text{As}(\text{CH}_3)_3$, und **Arsentriäthyl**, $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, sind in Wasser schwer lösliche Flüssigkeiten. Sie rauchen an der Luft und gehen dabei unter Erhitzen in **Trimethyl(äthyl)arsinoxyd** über.

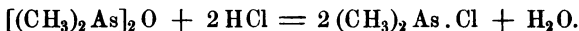
B. Secundäre Arsine.

Man erhält die secundären Verbindungen durch Destilliren von essigsaurem Kali mit Arsentrioxyd (*Cadet* 1760):



Das so erhaltene Destillat von Kakodyloxyd und Kakodyl, „Alkarsin“ genannt, raucht an der Luft und ist selbstentzündlich (*Cadet's* „rauchende arsenikalische Flüssigkeit“). Hieraus erhält man (*Bunsen* 1838) durch Salzsäure Kakodylchlorid, daraus mit Kalilauge das reine

Kakodyloxyd, eine betäubend riechende, Uebelkeit erregende, die Nasenschleimheit unerträglich reizende, unzersetzt siedende Flüssigkeit, welche in Wasser unlöslich und von neutraler Reaction ist. Es bildet mit Säuren Salze, z. B. mit Salzsäure das **Kakodylchlorid**:



Letzteres ist eine noch betäubender riechende und unerträglicher wirkende Flüssigkeit, deren Dampf selbstentzündlich ist. Beim Erhitzen mit Zinkspänen in einer Kohlensäure-Atmosphäre liefert es das freie

Kakodyl (von *κακώδης*, „stinkend“), eine farblose, bewegliche, in Wasser unlösliche, unzersetzt bei 170° siedende Flüssigkeit von furchtbar widrigem und Erbrechen bewirkendem Geruch. An der Luft ist es so entzündlich wie Phosphordampf, und bildet bei langsamem Zutritt derselben das Oxyd, wie es sich auch direct mit Chlor, Schwefel etc. verbindet. Das Kakodyl spielt also bis in die kleinsten Einzelheiten die Rolle eines einfachen elektropositiven Elementes; es ist ein „wahres organisches Element“ (*Bunsen*).

Kakodylsäure, $(\text{CH}_3)_2 \text{AsO} \cdot \text{OH}$, ist krystallisirt, in Wasser löslich, geruchlos und giftig. Sie bildet krystallisirbare Salze.

C. Primäre Arsine.

Die Monoalkylarsenverbindungen (*Baeyer* 1858) entstehen aus

Alkylarsendichlorid, $\text{CH}_3 \text{AsCl}_2$, welches seinerseits aus Kakodyltrichlorid beim Erhitzen unter Chlormethylabspaltung resultirt. In Wasser ohne Zersetzung lösliche, schwere Flüssigkeit, unzersetzt siedend, deren Dämpfe von entsetzlich aggressiver Wirkung sind.

Methylarsinsäure, $(\text{CH}_3)_3\text{AsO}_3\text{H}_2$, entsteht als Natronsalz leicht durch Einwirkung von Jodäthyl auf arsenigsäures Natron.

3. Antimon-, Bor- und Siliciumverbindungen.

Trimethylstibin, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ (*Landolt*), ist eine höchst unangenehm zwiebelartig riechende, selbstentzündliche Flüssigkeit.

Antimonpentamethyl, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_5$, ist eine destillirbare, ölige, schwach riechende, nicht selbstentzündliche Flüssigkeit (*Buckton*).

Tetramethylstiboniumhydroxyd, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$, ist wieder dem Kalihydrat sehr ähnlich.

Bortriäthyl, $\text{Bo}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (*Frankland*), ist eine selbstentzündliche, mit grüner Flamme und starker Russabscheidung brennende Flüssigkeit; das **Bortrimethyl**, $\text{Bo}(\text{CH}_3)_3$, ein ganz analoges Gas von unerträglich stechendem Geruch.

Die Siliciumverbindungen (*Friedel* und *Crafts*) sind im Gegensatz zu den vorherigen Verbindungen nicht dem leicht entzündlichen Siliciumwasserstoff, sondern dem Methan und den Paraffinen ähnlich, und an der Luft nicht selbstentzündlich.

Siliciumtetramethyl, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, ist eine dem Pentan ähnliche, leicht bewegliche, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit.

F. Metallverbindungen der Alkoholradicale.

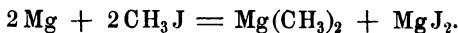
Die Alkoholradicale hat man mit fast allen wichtigeren Metallen verbinden können. Die Zusammensetzung solcher Verbindungen, auch Organometalle oder metallorganische Verbindungen genannt, entspricht fast stets derjenigen der Metallchloride, aus welchen sie sich durch Ersetzung des Halogens gegen Alkyl ableiten. Es sind farblose, leicht bewegliche und bei relativ niedrigen Temperaturen unzersetzt siedende Substanzen, von denen sich manche mit Wasser heftig zersetzen und an der Luft explosionsartig entzünden, andere aber luft- und wasserbeständig sind. Zur ersteren Kategorie gehören die Magnesium-, Zink- und Aluminiumalkyle, zur letzteren die Quecksilber-, Blei- und Zinnverbindungen.

Verbindungen, welche ausser dem Alkoholradical noch Halogen an das Metall gebunden enthalten, sind gleichfalls bekannt, z. B. $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$, Aethylquecksilberchlorid. Sie verhalten sich wie Salze; das Halogen in ihnen kann gegen Hydroxyl ausgetauscht werden, wodurch basische Verbindungen, z. B. $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OH}$, Aethylquecksilberhydroxyd, entstehen, die oft weit

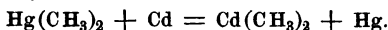
stärker basisch sind, als die entsprechenden Metallhydroxyde, dem elektropositiven Charakter der Alkoholradicale entsprechend, und selbst dem Kalihydrat gleichen. Solche Hydroxyde (oder Oxyde) sind nicht unzersetzt flüchtig.

Bildungsweisen. 1. Durch Behandlung von Halogenalkyl mit dem betreffenden Metall.

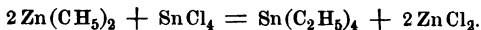
So entstehen z. B. Zink-, Magnesium- und Quecksilberalkyl:



2. Durch Behandlung von Zinkalkyl oder Quecksilberalkyl mit dem Metall. So entstehen z. B. Cadmiumäthyl und Kaliummethyl:



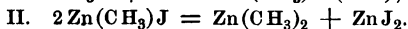
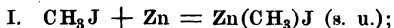
3. Durch doppelten Austausch zwischen Zinkalkyl und dem Chlorid des betreffenden Metalls:



Kalium- und Natriummethyl, $\text{K}(\text{CH}_3)$ und $\text{Na}(\text{CH}_3)$, wie **Kalium- und Natriumäthyl**, $\text{K}(\text{C}_2\text{H}_5)$ und $\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5)$, sind in freiem Zustande nicht bekannt. Beim Eintragen von metallischem Natrium in Zinkäthyl scheidet sich Zink aus, und es entsteht eine krystallisirte Verbindung von Natriumäthyl mit Zinkäthyl.

Versucht man, letzteres durch Destillation im Kohlensäureströme zu entfernen, so absorbirt das Kaliummethyl etc. die Kohlensäure und bildet essigsaures etc. Kali.

Zinkmethyl, $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ (*Frankland* 1849). Dieser wichtige Körper wird, wie die anderen Zinkalkyle, nach Bildungsweise 1. dargestellt. Die Reaction verläuft in 2 Phasen:



Die erste Phase vollzieht sich beim Erhitzen, die zweite beim Destilliren des entstandenen Productes. Das Zink verwendet man zweckmässig in Form des „Kupfer-Zinkpaars“ (s. S. 46). Die Reaction wird durch Essigätherzusatz (aus unbekannten Gründen) begünstigt.

Farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, vom Siedepunkt 46° und dem Specif. Gew. 1,39. Riecht ausnehmend durchdringend und widrig; entzündet sich an der Luft sofort und brennt mit glänzend röthlichblauer Flamme (Zinkflamme) unter Bildung von Zinkoxyd. Bei mässiger Sauerstoffzufuhr entsteht Zinkmethylat, $\text{Zn}(\text{OCH}_3)_2$.

Mit Wasser zersetzt es sich heftig zu Methan und Zinkhydroxyd. Giebt mit Jodmethyl Aethan. Dient u. a. zur Darstellung secundärer und tertiärer Alkohole und des Acetons.

Mit Jod setzt es sich um zu **Zinkmethyljodid**, ZnCH_3J (siehe oben, weisse Blättchen), und Jodmethyl; weiteres Jod erzeugt Zinkjodid und Jodmethyl.

Zinkäthyl, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, ist dem Zinkmethyl völlig ähnlich; es siedet bei 118° . Specif. Gew. 1,18.

Quecksilbermethyl, $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ (*Frankland*), und **Quecksilberäthyl**, $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (*Buckton*) (siehe Bildungsweise 1., auch 3.), sind farblose Flüssigkeiten von eigenthümlichem, etwas süßlichem, bald widerwärtigem Geruch. Siedepunkt der Methylverbindung 95° , der Aethylverbindung 159° , Specif. Gewicht der ersteren > 3 . Luftbeständig, aber entzündbar. Beide Substanzen, zumal die Methylverbindung, sind sehr giftig. Durch Salzsäure entsteht **Methylquecksilberchlorid**, $\text{Hg}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ [$\text{Hg}(\text{CH}_3)_2 + \text{HCl} = \text{Hg}(\text{CH}_3)\text{Cl} + \text{CH}_4$], ein farbloses Salz, dem ein Hydroxyd, $\text{Hg}(\text{CH}_3)\cdot\text{OH}$, von stark alkalischer Reaction correspondirt.

Aluminiummethyl, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, ist selbstentzündlich und zersetzt sich heftig mit Wasser. Siedepunkt 130° . Dampfdichte: B. 22, 551.

Bleimethyl, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, und **-äthyl**, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ (*Cahours*) entstehen nach Bildungsweise 3., wobei sich merkwürdiger Weise Blei abscheidet: $2\text{PbCl}_2 + 2\text{Zn}(\text{CH}_3)_2 = \text{Pb}(\text{CH}_3)_4 + \text{Pb} + 2\text{ZnCl}_2$. Luftbeständig. Interessant, weil in ihnen das Blei als vierwerthig auftritt. Das **Hydroxyd**, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{OH}$ bildet spitze Prismen, riecht wie Senf und ist ein starkes Alkali.

Desgleichen sind die Zinnverbindungen (*Ladenburg, Frankland*): **Zinntetramethyl**, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, **Zinntetraäthyl**, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, **Zinntriäthyl**, $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$, **Zinndimethyl**, $\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_4$, u. a. interessant, weil sie die Vierwerthigkeit des Zinns erweisen.

V. Aldehyde und Ketone, $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$.

Die Aldehyde und Ketone sind Substanzen, welche aus den primären resp. secundären Alkoholen durch Oxydation unter Austritt von zwei Atomen Wasserstoff entstehen.

Die *Aldehyde* bilden sich aus den primären Alkoholen und können durch *weitere Oxydation* unter Aufnahme eines Sauerstoffatoms leicht in die entsprechenden *Säuren* mit *gleich vielen Kohlenstoffatomen* übergeführt werden. Sie besitzen demgemäss stark reducirende Eigenschaften.

Die *Ketone* entstehen durch Oxydation der secundären Alkohole und sind schwerer weiter zu oxydiren; sie haben keine reducirenden Eigenschaften. Die *Oxydation führt nicht zu Säuren mit gleich vielen Kohlenstoffatomen*, sondern unter Spaltung der Kohlenstoffkette zu Säuren mit weniger Kohlenstoffatomen im Molecül.

Die Anfangsglieder beider Classen sind neutrale Flüssigkeiten (nur Formaldehyd ist gasförmig) von eigenthümlichem Geruch, die leicht in Wasser löslich und leicht flüchtig sind. Bei steigender Kohlenstoffatomzahl werden sie bald wasserunlöslich, der Geruch nimmt ab bei zunehmendem Siedepunkte, die höchsten Glieder sind fest, geruchlos, paraffinähnlich und nur noch im Vacuum unzersetzt destillirbar.

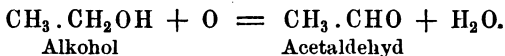
Die Aldehyde sind den Ketonen auch in anderen Bildungsweisen und in manchen ihrer Eigenschaften ganz analog.

A. Aldehyde.

Die homologe Reihe der Aldehyde, $C_nH_{2n}O$, correspondirt vollkommen mit derjenigen der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ (s. d.).

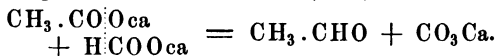
Der Siedepunkt liegt beträchtlich niedriger als jener der zugehörigen Alkohole und steigt bei den normalen Aldehyden anfangs um etwa 27° für je CH_2 , später weniger.

Bildungsweisen. 1. Aus den primären Alkoholen, $C_nH_{2n+1}.OH$, durch gemässigte Oxydation mit Kaliumbichromat (oder Braunstein) und verdünnter Schwefelsäure; langsam oft schon durch den Sauerstoff der Luft, zumal bei Gegenwart von Thierkohle oder Platin:



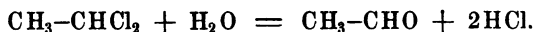
Auch aus vielen complicirten Substanzen (Eiweiss) entstehen durch Oxydation Aldehyde.

2. Aus den Säuren der Essigsäurereihe, indem man deren Kalk- oder Bariumsalze gemischt mit ameisensaurem Kalk oder Baryt der trockenen Destillation unterwirft (*Limpricht*). Die Ameisensäure wirkt hierbei reducirend und erzeugt kohlensaurer Kalk nach folgendem Schema ($ca = \frac{1}{2} Ca$):



Andere Reductionsmittel sind meist unwirksam (s. S. 83, II, 1^a).

3. Aus den die Atomgruppe $-\text{CHX}_2$ enthaltenden Di-Halogensubstitutionsproducten der Kohlenwasserstoffe durch Ueberhitzen mit Wasser oder Kochen mit Wasser und Bleioxyd:



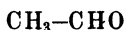
Aethylidenchlorid

Aldehyd

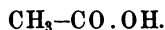
Constitution. Bei der Oxydation der primären Alkohole, $\text{R}-\text{CH}_2.\text{OH}$, zu den entsprechenden *Säuren*, deren Constitution sich zu $\text{R}-\text{CO}.\text{OH}$ ergibt (s. d.), tritt der neue Sauerstoff nur an dasjenige Kohlenstoffatom, welches schon Sauerstoff in Form von Hydroxyl trägt; *das Kohlenstoffradical R bleibt unverändert*. Folglich muss es auch in den *Zwischengliedern* der Oxydation, den Aldehyden, unverändert geblieben sein, so dass letztere die Constitution $\text{R}-\text{CHO}$ besizen; z. B.:



Alkohol



Aldehyd



Essigsäure

Die Aldehyde enthalten also die Atomgruppe $-\text{CHO}$, aufgelöst (nach Bildungsweise. 3.) gleich: $-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$, und zwar entweder an Wasserstoff gebunden ($\text{H}-\text{CHO}$, Formaldehyd) oder an ein Alkoholradical (alle übrigen).

Isomerien. Die Isomerien der Aldehyde sind lediglich verursacht durch die Isomerien der Alkoholradicale R, welche in ihnen mit der Gruppe $-\text{CHO}$ verbunden sind und also ein Atom Kohlenstoff weniger enthalten. Im Uebrigen sind die Aldehyde (von $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ an) isomer mit den Ketonen, mit den Oxyden der Olefine (z. B. Aldehyd mit Aethylenoxyd, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, siehe Aethylen glycol) und mit den Alkoholen der Allylreihe.

Verhalten. Die Aldehyde zeichnen sich durch ungemeine Beweglichkeit des Molecüls aus.

1. *Oxydation* (siehe oben). Die Aldehyde sind sehr leicht oxydirbar, langsam schon an der Luft, leicht durch Chromsäure, Salze edler Metalle etc. *Sie reduciren daher ammoniakalische Silber- und oft Kupferlösung* (charakteristische Reaction, besonders empfindlich bei Gegenwart von etwas Natronlauge).

2. Die Aldehyde sind leicht *reducirbar* durch nascirenden Wasserstoff zu den primären Alkoholen, aus denen sie durch Oxydation entstehen; z. B.: $\text{CH}_3.\text{CHO} + \text{H}_2 = \text{CH}_3.\text{CH}_2\text{OH}.$

Als Nebenproduct entstehen zuweilen Glycole, z. B. aus Aldehyd Butylenglycol, $C_4H_8(OH)_2$ (s. d.).

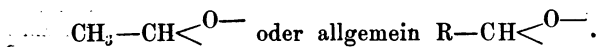
3. *Phosphorchlorid* erzeugt Aethylidenchlorid resp. analoge Bichlorsubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe.

4. *Additionsreactionen.*

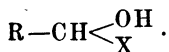
Durch Behandlung von Aethylidenchlorid oder analogen Chloriden mit z. B. Wasser und Bleioxyd könnte man erwarten, dass an Stelle der zwei Chloratome zwei Hydroxyle treten würden unter Erzeugung der Verbindung: $CH_3-CH \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, welche ein zweiwerthiger Alkohol (s. d.), „Aethylidenglycol“, sein würde. Ein solcher bildet sich indessen nicht, vielmehr statt seiner Aldehyd, indem aus dem offenbar in erster Linie entstehenden Glycol Wasser abgespalten wird: $CH_3-CH \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{O} \end{smallmatrix} = CH_3 \cdot CHO + H_2O$.

Man kann daraus den Schluss ziehen, dass zwei Hydroxylgruppen an ein und demselben Kohlenstoffatome für gewöhnlich neben einander nicht existiren können, so dass statt ihrer unter Wasserabspaltung ein Sauerstoffatom mit zwei Affinitäten gebunden wird. Nur in einzelnen Fällen sind Verbindungen mit zwei solchen Hydroxylen existenzfähig (s. u.) und entstehen aus dem betreffenden Aldehyd durch Anlagerung von Wasser.

Verwendet man statt des Wassers Natriumbisulfit, Ammoniak, Cyanwasserstoff u. a. S., so beobachtet man deren *directe Addition* zu den Aldehyden. Dieselbe ist in allen Fällen derart zu erklären, dass das doppelt gebundene Sauerstoffatom mit einer Affinität sich vom Kohlenstoff ablöst („*sich aufrichtet*“), so dass sowohl für jenes wie für diesen je eine Affinität disponibel wird, dem Schema entsprechend:



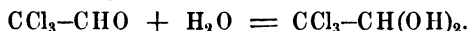
An den Sauerstoff tritt dann ein Wasserstoffatom der sich addirenden Substanzen unter Bildung von Hydroxyl, an den Kohlenstoff der mit jenem Wasserstoffatom ursprünglich verbundene Rest X derselben (z. B. NH_2). Die Additionsproducte erhalten demnach folgende Formel:



Die so entstehenden Substanzen sind als Derivate (Aether, Ester, Amine) des hypothetischen Aethylidenglycols, $\text{CH}_3\text{—CH(OH)}_2$, resp. der homologen Verbindungen aufzufassen.

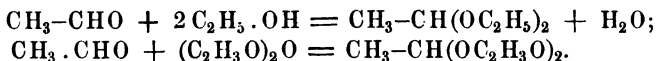
Man kennt besonders folgende Additionsreactionen:

a) Vereinigung mit Wasser, welche zu einem *zweiwerthigen Alkohol* führen würde, tritt aus den angeführten Gründen in der Regel nicht ein. Enthält indess das Alkoholradical des Aldehyds mehrere negative Atome (z. B. Chlor), so sind die Hydrate existenzfähig, z. B. Chloralhydrat (s. u.):



Aber auch in diesen Fällen ist die Tendenz zur Abspaltung von Wasser zu gross, als dass solche Hydrate sich wie zweiwerthige Alkohole verhalten könnten, sie reagiren vielmehr meist ganz wie die Aldehyde selbst. Vergl. Brenztraubensäure und Mesoxalsäure.

b) In analoger Weise tritt mit Alkohol, Essigsäure etc. nur selten Vereinigung ein, unter Bildung eines leicht rückwärts spaltbaren *Alkoholats oder Acetats*, z. B. $\text{CCl}_3\text{—CH(OH)(OC}_2\text{H}_5\text{)}$, Chloralalkoholat, oder $\text{CCl}_3\text{—CH(OH)(OC}_2\text{H}_3\text{O)}$, Chloralacetat. Durch Erhitzen mit 2 Mol. Alkohol oder mit Essigsäureanhydrid bilden sich hingegen beständige Aether resp. Ester der hypothetischen Glycole:



Die durch Alkohole entstehenden Verbindungen werden *Acetale* (s. S. 143) genannt. Sie bilden sich auch bei partieller Oxydation primärer Alkohole, und werden durch Schwefelsäure wieder in die Componenten zerlegt.

Thioalkohole (S. 101) liefern mit Aldehyden unter dem Einfluss gasförmiger Salzsäure geschwefelte Acetale, *Mercaptale* genannt.

c) Die Aldehyde vereinigen sich mit Natriumbisulfit, NaHSO_3 , Ammoniumbisulfit etc., zu krystallisirten, leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslichen Verbindungen, z. B. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{NaHSO}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Dieselben sind als *Sulfosäuren* des Aethyliden-(etc.)glycols aufzufassen, z. B. als $\text{CH}_3\text{—CH(OH)(SO}_3\text{Na)}$. Indessen sind sie fast stets sehr leicht wieder spaltbar unter Rückbildung des Aldehyds; sie werden schon beim Erwärmen mit Sodalösung oder mit Säuren zerlegt. Sie sind daher

von Wichtigkeit für die Abscheidung der Aldehyde aus Gemengen.

d) Die Aldehyde vereinigen sich mit Ammoniak zu den *Aldehydammoniaken*, z. B. Aldehydammoniak, $\text{CH}_3\text{—CH(OH)(NH}_2\text{)}$. Es sind dies krystallisirende, meist leicht in Wasser, schwierig in Alkohol, nicht in Aether lösliche Verbindungen, welche beim Erwärmen mit verdünnten Säuren den entsprechenden Aldehyd regeneriren.

Sie werden gleichfalls mit Vorthail zur Reindarstellung der Aldehyde verwendet (s. S. 142).

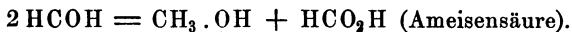
Imidverbindungen der Aldehyde, R—CH=NH , sind nur in wenigen Fällen bekannt, z. B. Chloralimid, $\text{CCl}_3\text{—CH=NH}$; Aethylmethylenamin, $\text{CH}_2\text{=N—C}_2\text{H}_5$, welches aus Trioxymethylen (S. 141) und Aethylamin entsteht.

Nitrilverbindungen derselben existiren mehrfach, z. B. $(\text{CH}_3\text{—CH})_3\text{N}_2$, Hydracetamid.

e) Die Aldehyde vereinigen sich mit Blausäure, indem *Nitrile* höherer Säuren entstehen; z. B. giebt Acetaldehyd die Verbindung $\text{CH}_3\text{—CH} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$, *Aethylidencyanhydrin*, eine leicht wieder rückwärts zersetzbare Flüssigkeit (siehe Milchsäure).

5. Die Aldehyde haben grosse Neigung, sich zu *polymerisiren* (s. S. 13 u. 55). Beim Formaldehyd, CH_2O , tritt diese Polymerisation bei gewöhnlicher Temperatur leicht von selbst ein. Der Acetaldehyd wird schon durch geringfügige Mengen von Salzsäure, Schwefelsäure, Chlorzink, schwefliger Säure etc. polymerisirt, bei gewöhnlicher Temperatur zu Paraldehyd, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3 = (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3$ (S. 142), unter 0° zu Metaldehyd, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$.

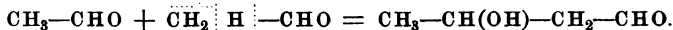
6. Gegen *Alkalien* verhalten sich die Aldehyde verschieden. Der Aldehyd und auch mehrere seiner Homologen werden beim Erwärmen mit Natronlauge in ein rothbraunes, wasserunlösliches, alkohollösliches *Harz*, das *Aldehydharz*, verwandelt, unter Auftreten eines eigenthümlichen Geruches (charakteristische Reaction). Andere Aldehyde werden durch Alkalien in ein *Gemisch* gleicher Molecüle *Alkohol* und *Säure* übergeführt, indem die eine Hälfte sich auf Kosten der anderen oxydirt, z. B.:



7. Die Aldehyde haben grosse Neigung, sich zu *condensiren*, d. i. zwei Molecüle vermögen zusammenzutreten unter Her-

stellung einer neuen Kohlenstoffbindung zu einem Körper mit doppelt so grosser Kohlenstoffatomzahl, wobei ein Wasserstoffatom des einen Molecüls sich mit dem Sauerstoff des anderen zu OH vereinigt.

So entsteht aus Aldehyd bei längerem Stehen mit verdünnter Salzsäure *β-Oxybutyraldehyd* (s. *Aldol*):

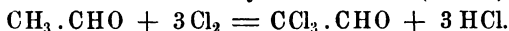


Man nennt dies eine „*Aldolcondensation*“. Das Aldol geht leicht unter Wasserabspaltung in *Crotonaldehyd*, $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CHO}$, über. Letzterer entsteht direct beim Erwärmen von Aldehyd mit etwas Chlorzink. Es ist dies eine „*Aldehydcondensation*“. Auch Schwefelsäure, Natriumacetat in wässriger Lösung und verdünnte Alkalien wirken condensirend.

Die „*Aldolcondensation*“ erklärt sich leicht durch Annahme einer Hydratbildung des Aldehyds und nachheriger Abspaltung eines der beiden gebildeten Hydroxyle mit einem Wasserstoffatom eines zweiten Aldehydmolecüls. — Condensation mit Ketonen: s. diese.

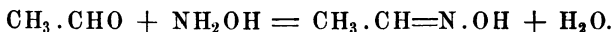
7 a. Aehnlich treten die Aldehyde mit essigsäurem Natron (und Essigsäureanhydrid) zu wasserstoffärmeren Säuren zusammen. Siehe z. B. Zimmtsäure.

8. Durch Chlor und Brom werden die Aldehyde *substituirt*. So entsteht aus Aldehyd das Chloral (S. 143):



9. Durch *Schwefelwasserstoff* gehen die Aldehyde in geschwefelte Aldehyde (*Thialdehyde*) über. Es sind dies unangenehm gewürzig riechende Substanzen, die ähnliche Polymerisationserscheinungen aufweisen wie die Aldehyde (*Klinger*).

10. Mit *Hydroxylamin* liefern die Aldehyde unter Wasserabspaltung die sog. *Aldoxime*, z. B. Aldoxim, $\text{CH}_3\text{.CH=N.OH}$ (*V. Meyer*, B. 15, 2778):

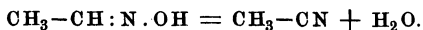


Die Aldoxime sind meist unzersetzt destillirende Flüssigkeiten, welche beim Kochen mit Säuren in ihre Componenten gespalten werden können.

Durch Reduction geben sie primäre Amine (S. 120; B. 19, 3232; 20, 728).

Sie enthalten in der „Oxim“-gruppe =N.OH ein Wasserstoffatom, welches sie zur Bildung von Alkylderivaten (Aethern) und Säurederivaten (Estern) befähigt.

Durch Essigsäureanhydrid werden sie meist in Nitrile und Wasser gespalten:



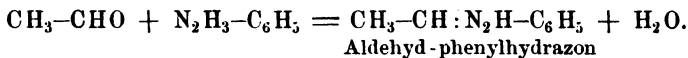
Sie sind isomer mit den Säureamiden, in welche sie durch interessante Umlagerungen (*Beckmann*) übergehen können.

Ueber isomere Aldoxime vgl. *Beckmann*, B. 22, 429.

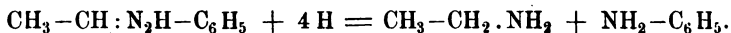
11. Mit *Hydrazinen* vereinigen sich die Aldehyde unter Wasseraustritt zu sogenannten „**Hydrazonen**“ (*E. Fischer*), z. B.:



Besonders leicht zugänglich sind die mittelst des *Phenylhydrazins*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—NH}_2$, gleich $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N}_2\text{H}_3$ (s. d.), entstehenden *Hydrazone*:



Durch *Reduction* werden die *Hydrazone* gespalten unter Bildung von *primären Aminen*, z. B.:



Weiteres siehe bei „*Phenylhydrazin*“.

Reactionen auf Aldehyde. 1. Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung (s. S. 136 und B. 15, 1629). 2. Verhalten gegen Alkalibisulfite (s. S. 138). 3. Verhalten gegen Hydroxylamin und gegen Phenylhydrazin (s. o.).

4. Aldehyde färben eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung intensiv violettroth (auch einige Ketone, und Chloral, aber nicht Chloralhydrat): *Schiff*, *Caro* (B. 13, 2343).

1. **Formaldehyd**, *Methylaldehyd*, H.CHO . Kann auch als Oxyd des zweiwerthigen Radicals Methylen ($\text{CH}_2=$) betrachtet werden. Wird, in Methylalkohol gelöst, aus letzterem erhalten durch Ueberleiten seiner mit Luft gemengten Dämpfe über eine glühende Platinspirale (*Hofmann* 1869), oder Kupferspirale (B. 19, 2133). Andere Oxydationsmittel führen sogleich zur Ameisensäure.

Ist nur in Lösung und in Dampfform bekannt. In Lösung besitzt er anscheinend die Hydratformel $\text{CH}_2(\text{OH})_2$.

Er polymerisirt sich sehr leicht; je nach den Bedingungen bilden sich:

1) **Paraformaldehyd**, wahrscheinlich $= (\text{CH}_2\text{O})_2$, eine weisse wasserlösliche Masse, oder 2) **Trioxymethylen**, wohl $(\text{CH}_2\text{O})_3$, eine krystallisirte Verbindung, welche beim Verflüchtigen wieder Formaldehyd giebt, oder 3) *Formose* (s. d.), ein Gemenge mehrerer zuckerartiger Verbindungen.

Wegen dieser leichten Polymerisirbarkeit dürfte Formaldehyd eine wichtige Rolle bei der Pflanzenassimilation spielen.

2. **Acetaldehyd, Aldehyd**, CH_3CHO , früher auch „Acetylwasserstoff“, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}\cdot\text{H}$, genannt.

(*Fourcroy* und *Vauquelin* 1800; Zusammensetzung festgestellt von *Liebig* 1835. Name = „Alkohol dehydrogenatus“.)

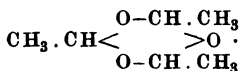
Darstellung: In die ätherische Lösung des aus Alkohol durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhaltenen, über Chlorcalcium getrockneten Rohaldehyds wird Ammoniakgas eingeleitet, das ausfallende Aldehydammoniak durch Waschen mit Aether gereinigt, und nachher durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Aldehyd wird im Grossen bei der Spiritusfabrikation als Nebenproduct gewonnen; er ist im sogenannten „Vorlauf“ enthalten.

Entstehung statt Vinylalkohol, $\text{C}_2\text{H}_3\cdot\text{OH}$, aus Acetylen, s. S. 60.

Eigenschaften. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt $+21^\circ$ und dem Specif. Gewicht etwa 0,8. Riecht eigenthümlich gewürzhaft und erstickend; das Einathmen des Dampfes verursacht eine Art Brustkrampf. In Wasser, Alkohol und Aether ist er leicht löslich. Brennt mit leuchtender Flamme. Löst Schwefel, Phosphor, Jod. Chlor führt in Acetylchlorid über.

Paraldehyd, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$, bildet eine in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit; Sm.-P. $+10^\circ$; S.-P. 124° , also über 100° höher als Aldehyd. Wird als Schlafmittel verwendet. **Metaldehyd**, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$, bildet weisse, in Wasser unlösliche Prismen, welche wenig über 100° , unter theilweisem Zerfall in gewöhnlichen Aldehyd, sublimiren (s. B. 14, 2271).

Der Metaldehyd wird bei längerem Erhitzen auf 115° in zugeschmolzenen Röhren, und, wie auch der Paraldehyd, durch Destillation mit etwas verdünnter Schwefelsäure wieder in gewöhnlichen Aldehyd zurückverwandelt. Gegen Phosphorpentachlorid verhält sich Paraldehyd wie letzterer, nicht aber gegen Ammoniak, Natriumbisulfit, Silbernitrat und Hydroxylamin. Die *Constitution* des Paraldehyds stellt man sich folgendermaassen vor (*Kekulé* und *Zincke*):



Eine Verknüpfung der 3 Mol. Aldehyd durch Kohlenstoffbindung ist wegen der leichten Rückbildung des ersteren nicht anzunehmen.

Bezüglich dieser und anderer polymeren Verbindungen gilt die allgemein bestätigte Regel, dass von Körpern ähnlicher Constitution der einfacher zusammengesetzte auch der leichter schmelzende, leichter verdampfende und leichter lösliche ist.

Acetal, $C_2H_4(OC_2H_5)_2$, S.-P. 104°, und besonders **Methylal**, $CH_2(OCH_3)_2$, S.-P. 42°, dienen häufig statt der Aldehyde zur Ausführung von Condensationsreactionen (s. S. 140). Methylal ist ein Schlafmittel.

3. **Propylaldehyd**, $C_2H_5 \cdot CHO$, ist im Holztheer enthalten.

4. **Valeraldehyd**, $C_4H_9 \cdot CHO$. S.-P. 92°. In Wasser wenig löslich.

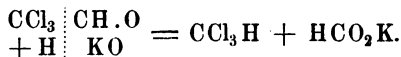
5. Normal-**Heptylaldehyd** (**Oenanthol**), $C_7H_{14}O$, entsteht aus Ricinusöl durch Destillation im luftverdünnten Raume.

6. Die normalen **Aldehyde** C_{12} , C_{14} , C_{16} und C_{18} sind bekannt.

Mono- und Dichloraldehyd, $CH_2Cl \cdot CHO$ und $CHCl_2 \cdot CHO$, sind bei 85° resp. 89° siedende Flüssigkeiten.

Chloral, CCl_3-CHO (*Liebig*). Leitet man Chlor, zunächst unter Kühlen, dann Erwärmen, in Alkohol ein, so entsteht (neben Chloräthyl) schliesslich ein Gemenge von Chloralhydrat, Chloralalkoholat und Trichloracetal (s. u.). Dies sind die Einwirkungsproducte von Wasser resp. Alkohol auf Chloral (s. S. 138, b). Sie werden beim Destilliren mit Schwefelsäure in Chloral verwandelt.

Chloral bildet eine ölige, scharf und charakteristisch riechende Flüssigkeit, vom S.-P. 98°. Verbindet sich mit Natriumbisulfit, Ammoniak, Blausäure, Essigsäureanhydrid; reducirt ammoniakalische Silberlösung. Wird leicht oxydirt zu Trichloressigsäure, und durch Alkali in Chloroform und ameisensaures Kali gespalten:

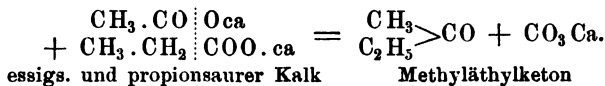


Metachloral ist ein festes Polymeres des Chlorals.

Chloralhydrat entsteht durch Vereinigung von Chloral mit Wasser, bildet in Wasser leicht lösliche Krystalle, Sm.-P 57°, und siedet unter Dissociation bei 97°. Wirkt als Schlafmittel und als Antisepticum. Schwefelsäure führt es in Chloral über.

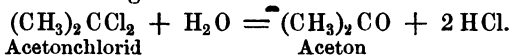
Chloralalkoholat, $CCl_3-CH(OH)(OC_2H_5)$. Farblose Krystalle (s. o.).

Trichloracetal, $CCl_3-CH(OC_2H_5)_2$. Weisse Krystalle (s. o.).



Aus einer Säure C_n entsteht also ein Keton C_{2n-1} , aus zwei Säuren C_n und C_m ein Keton C_{n+m-1} . Bei Verwendung ameisen-sauren Salzes entsteht Formaldehyd.

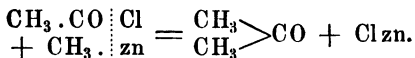
3. Aus *Dichloriden*, welche die Atomgruppe $=\text{CCl}_2$ beider-seits an Kohlenstoff gebunden enthalten:



Man könnte hier den Austausch der Chloratome gegen zwei Hydroxyle unter Bildung eines Körpers von Alkoholcharakter, eines zweiwerthigen Alkohols (Glycols), des Acetonyl-glycols, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=(\text{OH})_2$, erwarten. Indessen bestätigt sich die schon beim Aldehyd besprochene Gesetzmässigkeit, dass *mehrere Hydroxyle an einem Kohlenstoffatom für gewöhnlich nicht neben einander* bestehen können.

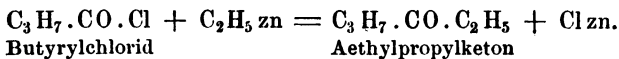
Derivate eines solchen Glycols hingenen sind wiederum existenz-fähig.

4. Durch Einwirkung von *Zinkalkyl* auf ein *Säurechlorid*, z. B. Acetylchlorid, $\text{CH}_3 \cdot \text{COCl}$ ($\text{zn} = \frac{1}{2} \text{Zn}$):



Intermediär entsteht ein Additionsproduct, welches sofort mit Wasser zu zerlegen ist; anderenfalls bilden sich tertiäre Alkohole (s. d.).

Diese Bildungsweise, von *Freund* 1861 aufgefunden, ge-stattet die Darstellung jedes beliebigen Ketons durch Verwen-dung des entsprechenden Zinkalkyls und Säurechlorids, z. B.:



5. Aus den *Ketonsäuren* (s. diese), resp. ihren Estern, z. B. Acetessigester, $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, durch Er-wärmen mit mässig verdünnter Schwefelsäure oder verdünnten Alkalien. Auf diese wichtige Reaction ist bei Besprechung des Acetessigesters näher einzugehen.

6. Aus Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe durch Quecksilber-salze, auch durch verdünnte Schwefelsäure (s. S. 60).

Die **Constitution** der Ketone folgt aus ihren Bildungs-weisen 4 und 2 auf Grund der Constitution der einbasischen

Säuren. Theoretisch sind daher Ketone Verbindungen, welche die Carbonylgruppe CO beiderseits an ein Alkoholradical gebunden enthalten, $R-CO-R'$. Sind die Alkoholradicale gleich, so hat man „*einfache*“, sind sie ungleich, „*gemischte*“ Ketone.

Man kann die Ketone auch von den einbasischen Säuren ableiten durch Austausch ihres Hydroxyls gegen Alkyl, entsprechend Bildungsweise 2 und 4, desgleichen aus den Aldehyden durch Ersatz von Wasserstoff gegen Alkyl.

Die Existenz von Ketonen mit weniger als drei Atomen Kohlenstoff ist theoretisch ausgeschlossen.

Isomerien. Die Ketone zeigen unter einander dieselben Isomerien, wie die secundären Alkohole. Diese Isomerien sind einerseits durch die Isomerien der Alkoholradicale, welche mit der Gruppe CO verbunden sind (verschiedene Kohlenstoffatomkette), andererseits durch die Stellung des Sauerstoffatoms an gleicher Kohlenstoffkette bedingt (Ortsisomerie); z. B. ist $C_4H_9-CO-CH_3$ isomer mit $C_3H_7-CO-C_2H_5$.

Den Ketonen sind jedesmal die Aldehyde von gleicher Kohlenstoffatomzahl isomer, denn beide entstehen aus isomeren Alkoholen durch Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen.

Die vorliegende Art der Isomerie kann auch mit der *Metamerie*, z. B. des Methylbutyläthers und Aethylpropyläthers, verglichen werden.

Weiter ist Aceton isomer mit Allylalkohol. Eine derartige Isomerie eines gesättigten mit einem ungesättigten Körper nennt man wohl „*Sättigungsisomerie*“ (vergl. S. 35).

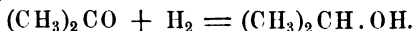
Nomenclatur. Man lässt auf die Namen der Alkoholradicale die Silben „*Keton*“ folgen; z. B.:

Diäthylketon $(C_2H_5)_2CO$, Methyläthylketon, $CH_3-CO-C_2H_5$.

Das Aceton ist also Dimethylketon. Auch leitet man die Namen der einfachen Ketone aus den sie liefernden Säuren ab, z. B. „*Valeron*“, $(C_4H_9)_2CO$, aus Valeriansäure.

Baeyer (B. 19, 160) nennt die Ketone *Ketosubstitutionsproducte* der Kohlenwasserstoffe und kennzeichnet die Stellung des Sauerstoffs ähnlich wie die des Hydroxyls in den Oxyssäuren (s. o.) oder des Halogens in den substituirten Fettsäuren (s. d.), indem er die Endkohlenstoffatome mit ω , die dann folgenden der Reihe nach mit α , β , β' , α' bezeichnet. So heisst das Aceton Ketopropan, das Aethylmethylketon α -Ketobutan.

Verhalten. 1. Die Ketone sind *reducirbar* zu secundären Alkoholen:



Nebenbei entstehen in geringerer Menge Pinakone (s. Glycole).

2. Durch *Oxydationsmittel*, wie Kaliumbichromat und verdünnte Schwefelsäure, werden die Ketone, verschieden von den Aldehyden, unter Zerfall der Kohlenstoffkette oxydirt zu Säuren mit weniger Kohlenstoffatomen im Molecül:



Es kann eben die CO-Gruppe, welche bereits an 2 Alkoholradicale gebunden ist, bei vierwerthigem Kohlenstoff nur dann in die Gruppe COOH übergehen, wenn eines jener Alkoholradicale abgespalten wird.

Sind die beiden mit Carbonyl verbundenen Alkoholradicale ungleich gross, so wird bei der Oxydation in der Regel das grössere abgespalten und für sich weiter oxydirt (*Popoff'sche Regel*; siehe indess B. 15, 1194; 17, Ref. 315).

Da die durch Oxydation entstehenden Säuren zu dem Keton in keiner reciproken Beziehung stehen, und der Oxydationsprocess ein complicirter ist wie bei den Aldehyden, so erklärt sich, dass die Ketone *keine reducirenden Eigenschaften* besitzen.

3. Durch Phosphorpentachlorid bilden die Ketone die entsprechenden *Dichloride*; das Aceton z. B. das Acetonchlorid.

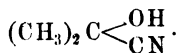
4. *Additionsreactionen*. a) Mit Wasser und Alkohol sind die Ketone für gewöhnlich nicht verbindbar, aus bei den Aldehyden und S. 144 erörterten Gründen.

Mit Mercaptanen bilden sie die dem Acetal (S. 143) analogen „*Mercaptole*“, z. B. $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ (B. 18, 883).

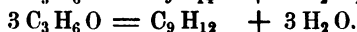
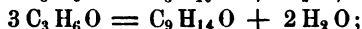
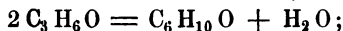
b) Mit Ammoniak entstehen unter Wasseraustritt die basischen *Acetonamine*: Diacetonamin, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}$; Tricetonamin, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}$ (*Heintz*), unter complicirter Reaction als bei den Aldehyden, indem 2 oder 3 Molecüle Aceton mit einem Molecül Ammoniak unter Wasseraustritt sich vereinigen.

c) Mit saurem schwefligsaurem Natron vereinigen sich die Ketone, welche die Gruppe $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}-$ enthalten (auch einige andere), zu krystallisirten Verbindungen, z. B. Aceton zu $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{smallmatrix} + \text{H}_2\text{O}$, acetonschwefligsaurem Natron, welche durch Sodalösung meist wieder zerfallen unter Rückbildung des Ketons. Diese sehr wichtige Reaction dient zur Abscheidung und Reinigung der Ketone.

d) Mit Blausäure entstehen die Nitrile höherer Säuren, ähnlich wie bei den Aldehyden, z. B. das Acetoncyanhydrin:



5. Die Eigenschaft der Polymerisirbarkeit kommt den Ketonen im Gegensatz zu den Aldehyden nicht zu, wohl aber jene der *Condensirbarkeit*. Wie der Aldehyd in Crotonaldehyd, so wird Aceton durch Einwirkung mancher Agentien, wie Kalk, Kali, Salzsäure, Schwefelsäure, unter Abspaltung von Wasser je nach den Bedingungen in Mesityloxyd, $C_6H_{10}O$, Phoron, $C_9H_{14}O$, oder Mesitylen, C_9H_{12} (s. Benzolderivate), verwandelt:



Analoge Acetoncondensationen erfolgen auch mit anderen Ketonen oder Aldehyden unter dem Einflusse von verdünnter Natronlauge, zumal von Natriumäthylat (B. 20, 655). Es entstehen so complicirtere Ketone (A. 218, 121).

6. Durch *Schwefelwasserstoff* werden die Ketone in Schwefelverbindungen, z. B. Aceton in Thioaceton, $CH_3-CS-CH_3$, übergeführt (B. 16, 1368).

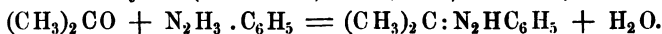
7. Durch *Halogene* entstehen *Substitutionsproducte*.

8. Mit *Hydroxylamin* vereinigen sich die Ketone (selbst $C_{3,5}$) wie die Aldehyde glatt zu Oximen (s. S. 140), die man *Acetoxime* nennt (V. Meyer, B. 15, 1324, 2778; 16, 823, 1784 etc.), z. B.: $(CH_3)_2CO + NH_2.OH = H_2O + (CH_3)_2C=N.OH$ (Acetoxim).

Es sind dies meist feste, leicht flüchtige Verbindungen, welche beim Erhitzen mit Salzsäure wieder rückwärts gespalten werden. Bei der Reduction liefern sie primäre Amine.

Ihr Hydroxylwasserstoff ist durch Alkyle oder Säureradiale ersetzbar. Die alkylirten Verbindungen werden durch Salzsäure in das Keton und alkylirtes Hydroxylamin, $NH_2.OR$, gespalten, woraus sich die Constitution der Oxime (Hydroxyl an Stickstoff gebunden) ergibt.

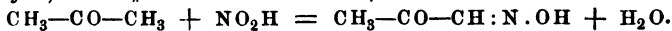
9. Mit *Hydrazinen* entstehen *Hydrazone*, genau wie bei den Aldehyden (E. Fischer, B. 17, 572; s. S. 141):



Phenylhydrazin Aceton-phenylhydrazon

Beide Reagentien sind sehr werthvoll zur Erkennung des Aldehyd- oder Ketoncharakters einer Substanz.

10. *Salpetrige Säure* (z. B. Salpetrigsäureester und Natriumäthylat) bildet „Isonitrosoketone“, z. B.:



Isonitrosoaceton

Dieselben enthalten die gleiche Gruppe ($N.OH$) wie die Oxime, welche gegen Sauerstoff austauschbar ist unter Bildung von Ketonaldehyden oder Diketonen (s. d.).

1. **Aceton**, $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$, $= \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.

Schon lange bekannt; Formel ermittelt von *Liebig* und *Dumas* 1832.

Findet sich in sehr geringer Menge im normalen Harn, im Blut, in Transsudaten etc.; in weit grösserer Menge (Acetonurie) in pathologischen Fällen, so bei Diabetes mellitus. *Entsteht* u. a. bei der Destillation von Zucker, Gummi, Cellulose etc., ist daher im rohen Holzgeist enthalten; ferner aus Allylen, C_3H_4 (S. 60), durch Quecksilberchlorid. Wird durch trockene Destillation von essigsauerm Kalk dargestellt.

Eigenschaften (s. o. „Verhalten“). Bei 56° siedende Flüssigkeit von eigenthümlich ätherischem und erfrischendem Geruch. Specif. Gew. 0,81 bei 0° . Wird aus der wässrigen Lösung durch Salze abgeschieden. Ist mit Alkohol und Aether mischbar. Kaliumpermanganat oxydirt in der Kälte nicht; Chromsäure zu Essigsäure und Kohlensäure. Zeigt die Fuchsin-schwefligsäure-reaction der Aldehyde.

Nachweis des Acetons z. B. durch Ueberführung in Indigo mittelst o-Nitrobenzaldehyd und wenig Natronlauge.

Monochloraceton, $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{Cl}$, auch *Metacylchlorid* genannt, ist eine stark zu Thränen reizende Flüssigkeit (S.-P. 119⁰).

Perbromaceton, $\text{C}_3\text{Br}_8\text{O}$, ist bekannt (s. Abbau arom. Vbdgn).

Acetoxim, $(\text{CH}_3)_2\text{C=N.OH}$, bildet bei 60° schmelzende Krystalle, die unzersetzt bei 135° flüchtig und in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Isonitrosoaceton, $\text{CH}_3\text{—CO—CH:N.OH}$ (B. 15, 3007, siehe vor. S.), entsteht auch durch Einwirkung salpetriger Säure auf Acetessigester. Silberglänzende Blättchen, Schmelzpunkt 65° . Giebt bei Reduction in saurer Lösung

Amidoaceton, $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{.NH}_2$, eine basische Verbindung, welche leicht Wasser verliert und Dimethylpyrazin (s. d.) bildet.

Sulfonal, $(\text{CH}_3)_2\text{C(SO}_2\text{.C}_2\text{H}_5)_2$, entsteht, wenn man ein Gemenge von Aceton und Mercaptan mit Chlorwasserstoff behandelt, und das dabei zunächst gebildete **Mercaptol**, $(\text{CH}_3)_2\text{C(S(C}_2\text{H}_5)_2)$ [einen Abkömmling des hyp. *Acetonglycols*, $(\text{CH}_3)_2\text{C(OH)}_2$], mit Kaliumpermanganat zum zugehörigen Sulfon oxydirt. Prismen, Schmelzpunkt 125° . Wirkt schlafferregend.

Mesityloxyd, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, $= \text{CH}_3\text{—CO—CH=C(CH}_3)_2$ (*Kane* 1838, *Baeyer*), ist eine gewürzig riechende, bei 132° siedende Flüssigkeit.

Phoron, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$, $= \text{CH}_3\text{—CO—CH=C(CH}_3)[\text{CH=C(CH}_3)_2]$, bildet leicht schmelzbare, gelbe Krystalle. Beide entstehen aus Aceton durch Sättigen mit Chlorwasserstoff (A. 180, 1).

2. **Methyläthylketon**, $\text{CH}_3\text{—CO—C}_2\text{H}_5$, entsteht durch Oxydation des secundären Butylalkohols. Siedepunkt 81° .

Isonitrosomethylaceton, $\text{CH}_3\text{—CO—C(N.OH)—CH}_3$, ist das dem Isonitrosoaceton analoge Derivat des Methyläthylketons und entsteht jenem analog aus Methylacetessigester und salpetriger Säure (B. 20, 531). Uebergang in Diacetyl s. d.

3. **Diäthylketon**, *Propion*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$. Siedepunkt 104° .

4. **Dipropylketon**, *Butyron*. Siedepunkt 144° .

5. **Pinakolin** (*Methyl-tertiärbutyl-keton*), $\text{CH}_3\text{—CO—C}\equiv(\text{CH}_3)_3$, entsteht mittelst einer eigenthümlichen Umlagerung, der „Pinakolin-reaction“, aus Pinakon (S. 194) durch verdünnte Schwefelsäure. Siedepunkt 106° .

6. **Methyl-normalnonyl-keton**, $\text{CH}_3\text{.CO.C}_9\text{H}_{19}$, ist der Hauptbestandtheil des Rautenöles (aus *Ruta graveolens*). Siedepunkt 225° .

7. Ferner sind bekannt **Ketone** mit 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 Kohlenstoffatomen; die Ketone

Lauron, $\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{O}$, $= \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{—CO—C}_{11}\text{H}_{23}$, aus laurinsaurem Kalk,

Myriston, $\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{O}$, aus myristinsaurem Kalk;

Palmiton, $\text{C}_{31}\text{H}_{62}\text{O}$, aus palmitinsaurem Kalk, und

Stearon, $\text{C}_{35}\text{H}_{70}\text{O}$, aus stearinsaurem Kalk; endlich die Ketone C_{20} , C_{22} und C_{24} , welche durch Destillation von normalheptylsaurem mit myristin-, palmitin- oder stearinsaurem Kalk gewonnen worden sind. Alle diese Ketone sind von *Krafft* durch Verwandlung in die Chloride $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Cl}_2$ und Erhitzen derselben mit Jodwasserstoff und Phosphor in die entsprechenden Paraffine übergeführt worden.

Normale Verbindungen.

Der von *Krafft* geführte *Nachweis*, dass die seither als „normale“ Paraffine etc. bezeichneten Verbindungen eine *geradlinig verlaufende Kohlenstoffatomkette* enthalten, beruht auf der Möglichkeit, aus den Säuren C_n durch Destillation ihrer Barytsalze mit essigsaurem Baryt ohne Verzweigung der Kohlenstoffkette die Ketone $\text{C}_n + 1$ darzustellen (da ja das Carboxyl der Säuren endständig ist, und folglich auch die synthetisch statt Hydroxyl eintretende Methylgruppe), diese Ketone durch Oxydation in die Säuren $\text{C}_n - 1$ zu verwandeln, und endlich diese drei Verbindungen dann in die zugehörigen Paraffine C_n , $\text{C}_n + 1$ und $\text{C}_n - 1$ überzuführen.

Die Paraffine verschiedener Herkunft erweisen sich bei gleichem Kohlenstoffatomgehalte als identisch.

Nun entsteht das Paraffin $\text{C}_n - 1$ auch aus der Säure $\text{C}_n - 2$ nach obiger Reaction. Ist daher die Säure $\text{C}_n - 2$ normal, so ist es auch das Paraffin $\text{C}_n - 1$, die Säure C_n u. s. f. Die Frage nach der Constitution eines Paraffins lässt sich daher zurückführen auf diejenige nach der Constitution eines um zwei Kohlenstoffatome ärmeren Paraffins bzw. der entsprechenden Säure. Verfolgt man diese Beziehungen abwärts, indem man dabei von den in der Natur vorkommenden Säuren C_{18} , C_{16} , C_{14} und C_{12} (s. d.) ausgeht, so gelangt man schliess-

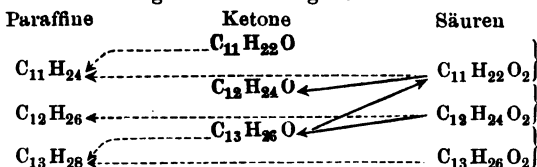
Vergleich der Aldehyde und Ketone.

Aldehyde, $X \cdot \text{CHO}$	Ketone $\begin{smallmatrix} X \\ X \end{smallmatrix} > \text{CO}$
<p>Bildungsweisen.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Oxydation primärer Alkohole C_n^1 (und anderer Substanzen). 2. Reduction von Säuren C_n (Destillation der Kalksalze mit ameisensaurem Kalk). 3. Aus Dichloriden $X \cdot \text{CHCl}_2$. <p>Eigenschaften.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Reducirbar zu primären Alkoholen. 2. Oxydirbar zu Säuren C_n, reduciren stark. 3. Mit PCl_5 Dichloride $-\text{CHCl}_2$. 4. Additionsfähig [a) H_2O; b) Alkohol, Essigsäure, selten]. c) Ammoniak: Aldehydammoniak. d) NaHSO_3: krystallisir. Verbindungen. e) HCN: Nitrile höherer Säuren. [Verharzung. 5. Polymerisirbar; mit KOH oft 6. Condensirbar, z. B. zu Aldol, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, und Crotonaldehyd. 7. Substituirtbar, z. B. z. $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO}$, Chloral. 8. Durch H_2S Thioaldehyde. 9. Mit Hydroxylamin: Aldoxime, $\text{R}-\text{CH}=\text{N} \cdot \text{OH}$. 10. Mit Hydrazinen entstehen Hydrazone. 	<p>Bildungsweisen.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Oxydation secundärer Alkohole C_n (u. anderer Verbindungen). 2. Aus Säuren durch Destillation der gemischten Kalksalze. 3. Aus Dichloriden $X > \text{CCl}_2$. 4. Aus Säurechloriden und Zinkalkyl. 5. Aus Ketonsäuren durch Kohlensäureabsaltung. <p>Eigenschaften.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Reducirbar zu secundären Alkoholen. 2. Oxydirbar zu Säuren C_n-x, reduciren nicht. 3. Mit PCl_5 Dichloride $> \text{CCl}_2$. 4. Additionsfähig [a) H_2O; b) Alkohol, beides selten]. c) NH_3: Acetonamine unter H_2O-austritt. d) NaHSO_3: krystallisirende Verbindungen. e) HCN: Nitrile höherer Säuren. 5. — 6. Condensirbar zu $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$, C_9H_{12} (Mesitylen). 7. Substituirtbar, z. B. zu Monochloraceton, $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2\text{Cl}$. 8. Durch H_2S Thioacetone. 9. Mit Hydroxylamin: Acetoxime, $\text{R}_2 > \text{C} = \text{N} \cdot \text{OH}$. 10. Mit Hydrazinen entstehen Hydrazone.

¹⁾ Bedeutet: mit n, d. h. gleich vielen Kohlenstoffatomen.

lich zu einer Nonylsäure, welche nach ihrer Synthese unzweifelhaft normal ist; daher sind auch diese Säuren und die davon abzuleitenden Paraffine, Ketone etc. normal.

Man hat z. B. folgende Beziehungen:



Vergleich der Aldehyde und Ketone: auf S. 151.

VI. Einbasische fette Säuren.

A. Gesättigte Säuren $C_nH_{2n}O_2$.

Hierzu nebenstehende Tabelle.

Durch Oxydation der primären Alkohole oder der zugehörigen Aldehyde gelangt man zu den einbasischen fetten Säuren, und zwar, wenn man von gesättigten Alkoholen ausgeht, zu den gesättigten einbasischen fetten Säuren, auch Säuren der „aliphatischen Reihe“ genannt, denen sich wieder wie bei den Alkoholen ungesättigte Verbindungen anreihen. Diese Säuren sind *einbasisch*, weil sie nur eine Reihe von Salzen und Estern zu erzeugen vermögen; sie besitzen mithin nur ein ersetzbares Wasserstoffatom. Sie heissen *fette Säuren*, weil manche in den Fetten enthalten sind, andere durch deren Oxydation entstehen.

Die Anfangsglieder der Reihe sind unzersetzt siedende Flüssigkeiten von stechendem Geruch und ätzender Wirkung, die sich in Wasser leicht lösen und stark saure Reaction zeigen. Die mittleren Glieder riechen unangenehm nach ranziger Butter oder Schweiss; sie sind ölig und in Wasser wenig löslich. Beweglichkeit, Geruch und Löslichkeit nehmen mit wachsendem Kohlenstoffatomgehalt ab. Die höheren Glieder von C_{10} an sind fest, paraffinähnlich, in Wasser unlöslich und schliesslich nicht mehr bei gewöhnlichem Druck, sondern nur noch im Vacuum unzersetzt destillierbar; ihr Säurecharakter kommt nicht mehr in ihrer Reaction auf Lackmus, aber nach wie vor in ihrer Fähigkeit, mit Basen Salze zu bilden, zum Ausdruck. In Alkohol und namentlich Aether bleiben sie leicht löslich.

Uebersicht der Säuren $C_n H_{2n} O_2$.

Einbasische fette Säuren.

153

		Sm.-P.	S.-P.		Sm.-P.	S.-P.
Ameisensäure	$CH_2 O_2$	9°	99°	Undecylsäure	$C_{11} H_{22} O_2$	28° { 213°
Essigsäure	$C_2 H_4 O_2$	17°	118°	Laurinsäure	$C_{12} H_{24} O_2$	43° { 226°
Propionsäure	$C_3 H_6 O_2$	fl.	141°	Tridecylsäure	$C_{13} H_{26} O_2$	40° { 236°
Buttersäure { normale	$C_4 H_8 O_2$	0°	163°	Myristinsäure	$C_{14} H_{28} O_2$	54° { 248°
{ Iso-		fl.	154°	Pentadecylsäure	$C_{15} H_{30} O_2$	51° { 257°
Valeriansäure, 1. normale		fl.	186°	Palmitinsäure	$C_{16} H_{32} O_2$	62° { 269°
2. gewöhnliche		fl.	175°	Margarinsäure	$C_{17} H_{34} O_2$	60° { 277°
3. Trimethyllessigsäure	$C_6 H_{10} O_2$	+ 35°	164°	Stearinsäure	$C_{18} H_{36} O_2$	69° { 287°
4. Methyläthyllessigs.		fl.	175°	Nondecylsäure	$C_{19} H_{38} O_2$	66° { 298°
Capronsäure	$C_6 H_{12} O_2$	— 2°	205°	Arachinsäure	$C_{20} H_{40} O_2$	77°
Heptylsäure ²⁾	$C_7 H_{14} O_2$	— 10°	224°	Behensäure	$C_{22} H_{44} O_2$	76°
Caprylsäure ²⁾	$C_8 H_{16} O_2$	+ 16°	236°	Lignocerininsäure	$C_{24} H_{48} O_2$	80°
Nonylsäure ²⁾	$C_9 H_{18} O_2$	+ 12°	254°	Cerotinsäure	$C_{27} H_{54} O_2$	78°
Caprinsäure	$C_{10} H_{20} O_2$	+ 31°	269° ¹⁾ { 202°	Melissinsäure	$C_{30} H_{60} O_2(?)$	90°

¹⁾ { bedeutet: S.-P. unter einem Druck von 100 mm. Von C_6 ab beziehen sich die Siedepunkte auf die normalen Verbindungen.

²⁾ Man bezeichnet diese Säuren auch als Heptoxyl-, Octoxyl-, Nonoxylsäure etc.

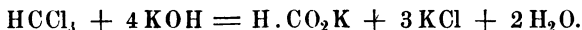
Schmelzpunkts- und Siedepunktsgesetzmässigkeiten s. S. 32 u. 34. Das spezifische Gewicht der flüssigen Säuren ist anfangs > 1 , von C_3 ab < 1 , und nimmt andauernd bis etwa 0,8 ab, indem der Paraffincharakter des Kohlenwasserstoffradicals überwiegend wird.

Vorkommen. Manche Säuren dieser Reihe kommen in der Natur in freier Form vor, häufiger aber als Ester, und zwar a) als Ester einwerthiger Alkohole, *Wachsarten*; b) als Ester des Glycerins, *Glyceride*, in den meisten pflanzlichen und thierischen Fetten und Oelen. Weiteres siehe S. 167.

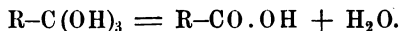
Bildung. 1. Durch *Oxydation* der primären Alkohole, $C_nH_{2n+1}.OH$, oder der daraus zunächst entstehenden Aldehyde, $C_nH_{2n}O$.

1a. Auch aus vielen anderen Verbindungen durch (mit Kohlenstoffabspaltung verbundene) *Oxydation*, so aus den Ketonen, secundären und tertiären Alkoholen, den höheren Homologen der gleichen Reihe etc.

2. Aus den *Halogenverbindungen* $C_nH_{2n-1}X_3$, welche die Atomgruppe $-CX_3$ enthalten, sind einige Säuren dargestellt worden, z. B.:



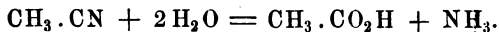
Man könnte bei dieser Reaction einen Austausch der drei Chloratome gegen drei Hydroxy~~le~~ erwarten unter Bildung der intermediären Verbindungen $H.C\equiv(OH)_3$ resp. $R-C(OH)_3$. Solche sind jedoch conform den schon bei den Aldehyden und Ketonen beobachteten Gesetzmässigkeiten nicht existenzfähig, sondern gehen unter Wasserabspaltung in die Säuren über:



Indessen sind Derivate solcher Verbindungen, welche man als dreierwerthige Alkohole betrachten könnte, und als „Orthosäuren“ bezeichnet, bekannt, z. B. der **Orthoameisensäureäthylester**, $H.C(O_2H_5)_3$, eine neutrale, aromatisch riechende, in Wasser unlösliche, bei 146° siedende Flüssigkeit.

3. Aus den *Cyanverbindungen der Alkoholradicale*, $C_nH_{2n+1}.CN$.

Die aus den Jodiden der Alkoholradicale durch Erhitzen mit Cyankalium dargestellten Cyanide (Nitrile) werden durch Verseifung in die fetten Säuren und Ammoniak übergeführt, z. B.:

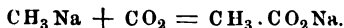


Die Verseifung erfolgt durch Erwärmen mit Kalihydrat, oder Salzsäure, oder z. B. mit einer 66-procentigen Schwefelsäure.

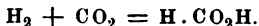
Die Blausäure liefert so Ameisensäure, neben Ammoniak; sie kann daher als das Nitril der ersteren betrachtet werden. Intermediär werden Säureamide gebildet (s. S. 114 und 183).

Auf die Wichtigkeit dieser Reaction, durch welche man von einem Alkohol C_n zu der Säure C_{n+1} gelangt, ist bereits früher hingewiesen worden (S. 115). Da man die Säuren, wenn auch nur umständlich, durch Reduction in die entsprechenden Alkohole überführen kann, so ist schrittweise ein synthetischer Aufbau der kohlenstoffreicheren Alkohole aus kohlenstoffärmeren möglich, welcher zumal für die normalen Alkohole von Wichtigkeit ist (*Lieben und Rossi*). S. S. 83.

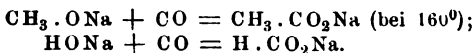
4. Man kann sich die Säuren als bestehend denken aus den Paraffinen $C_{(n-1)}H_{2(n-1)+2}$ und Kohlensäure, z. B. Essigsäure aus $CH_4 + CO_2$, die Ameisensäure aus $H_2 + CO_2$. Diese zwei Bestandtheile lassen sich indirect mit einander vereinigen. So *addirt* sich *Kohlensäure* in der Wärme an Kalium- oder Natriumalkyl (*Wanklyn*, S. 133), z. B.:



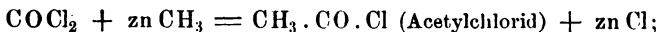
Die Ameisensäure entsteht in analoger Weise aus Wasserstoff und Kohlensäure unter geeigneten Bedingungen (S. 159):



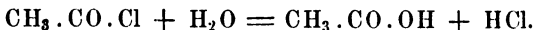
5. Durch Ueberleiten von *Kohlenoxyd* über erhitze Aetzalkalien oder Alkoholate, $C_nH_{2n+1}.ONa$, z. B.:



6. Durch Einwirkung von *Phosgen*, $COCl_2$, auf Zinkalkyl entstehen Säurechloride (S. 157), z. B.:



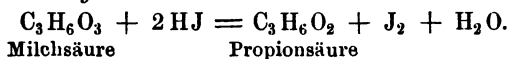
durch Zersetzung mit Wasser entstehen daraus die Säuren:



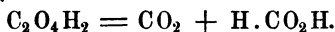
7. Aus *wasserstoffärmeren* Säuren ($C > 2$) durch directe oder indirecte Wasserstoffzufuhr; z. B. entsteht die Propionsäure, $C_3H_6O_2$, aus Acrylsäure, $C_3H_4O_2$.

Man kann diese Wasserstoffzufuhr u. a. durch Jodwasserstoff und Phosphor, oder indirect durch Addition von Bromwasserstoff und Rückwärtssubstitution bewirken. Ungesättigte Säuren geben auch beim Schmelzen mit Aetzkali hierhin gehörige Säuren; so giebt die Crotonsäure, $C_4H_6O_2$, zwei Molecüle Essigsäure, $C_2H_4O_2$.

8. Aus *Oxysäuren* durch Erhitzen mit Jodwasserstoff, z. B.:



9. Aus vielen *mehrbasischen Säuren* durch partielle Abspaltung von Kohlendioxyd; z. B. entsteht aus Oxalsäure Ameisensäure (s. S. 160):



10. *Acetessigestersynthesen.* Aus Essigsäure können die Homologen $\text{R}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ und $\text{R}'>\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$ dargestellt werden, indem man erstere zunächst in Acetessigester, $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COO}.\text{C}_2\text{H}_5$ (s. d.), verwandelt, in diesen Alkoholradicale einführt und dann die erhaltenen Verbindungen durch concentrirtes alkoholisches Kali rückwärts spaltet. Beim Acetessigester (S. 256 ff.) ist hierauf näher einzugehen.

- 10^a. Eine analoge Reaction beruht auf der Verwendung von *Malonsäureester* (s. S. 233).

Trennung. Die natürlichen Fette sind fast stets Glyceride mehrerer Säuren, so dass bei der Verseifung ein Säuregemenge resultirt. Die Zerlegung solcher Gemenge wird bewirkt:

a) durch fractionirte Destillation im stark luftverdünnten Raume; b) durch fractionirte Fällung der in Alkohol gelösten Säuren mit essigsaurer Magnesia (die kohlenstoffreichere Säure wird zuerst niedergeschlagen), mit Chlorcalcium etc.; c) durch fractionirte Lösung: die trockenen Baryumsalze der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure sind verschieden, mit wachsendem Kohlenstoffatomgehalt stark zunehmend, in Alkohol löslich; d) durch fractionirte (partielle) Sättigung und Ueberdestilliren der nicht gebundenen Säure.

Verhalten. 1. *Salze.* Als einbasische Säuren bilden die vorliegenden Säuren neutrale Salze, z. B. $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)\text{Na}$.

Indessen giebt es auch *saure* Salze, wegen deren Existenz man geneigt sein könnte, die einbasische Natur der Säuren zu bezweifeln: die sogenannten übersauren Salze. Dieselben sind aber nur aus stark saurer Lösung krystallisirbar, zerfallen durch Wasser und verlieren die überschüssige Säure auch beim Erhitzen. Man darf daher annehmen, dass in ihnen Molecülverbindungen der neutralen Salze mit Säuren vorliegen, in welchen die Säure die Rolle von Krystallwasser spielt. Der ganze übrige chemische Charakter der Säuren beweist ihre Monobasicität.

2. Von den einbasischen Säuren, auch den substituirten, leiten sich in ganz analoger Weise wie von den einwerthigen

Alkoholen ausser den Salzen weitere Derivate ab. Das typische Wasserstoffatom ist austauschbar gegen ein Alkoholradical unter Bildung eines *Esters*, oder gegen ein zweites Säureradical, wodurch ein *Anhydrid* entsteht; ferner ist das Hydroxyl ersetzbar durch ein Halogenatom, zumal Chlor; dadurch entstehen *Chloride* oder Chloranhydride der Säuren. Siehe „Säurederivate“ S. 177.

Beim Austausch des Hydroxyls gegen SH entstehen *Thio-säuren*, gegen NH₂ *Amide* etc. Das Chlorid der Essigsäure ist das

Acetylchlorid, CH₃-CO.Cl,

dasselbe regenerirt schon mit Wasser wieder die Essigsäure. Das Amid derselben ist das

Acetamid, CH₃-CO.NH₂,

welches auch mit Leichtigkeit die Säure zurückbildet (s. u.).

3. Durch Halogen werden die Säuren substituirt.

4. Durch Erhitzen mit Natronkalk wird Kohlensäure abgespalten („Entcarboxylierung“) und ein Paraffin gebildet (siehe S. 44, C.). Paraffine entstehen auch durch Electrolyse der Alkalisalze der Säuren (S. 45, D. 3).

5. Von Oxydationsmitteln werden die meisten Säuren nur langsam angegriffen, mit Ausnahme der Ameisensäure, welche leicht zu Kohlensäure oxydirbar ist und daher reducirend wirkt.

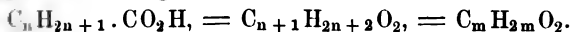
6. Durch Erhitzen der Kalksalze der Säuren mit ameisensaurem Kalk werden sie zu Aldehyden, durch anhaltendes Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor zu Paraffinen reducirt.

7. Umwandlung in die Aminbasen C_{n-1}: s. S. 185.

8. Abbau der höheren Säuren: a) mittelst der Ketone: S. 144; b) mittelst der Säureamide: S. 185.

Constitution. Aus den Bildungsweisen (zumal 3, 4 und 6), sowie dem Verhalten (s. o. 3) folgt, dass die Essigsäure und ihre höheren Homologen Alkoholradicale enthalten. Specieell die Ueberführbarkeit der Alkohole in um ein Kohlenstoffatom reichere Säuren mittelst der *Cyanide* ist hierfür beweisend. Letztere enthalten das Alkoholradical an die Cyangruppe —C≡N gebunden. Bei der Verseifung bleibt das Alkoholradical unverändert, der dreiwertige Stickstoff wird gegen O'' und (OH)' ersetzt, welche an das Kohlenstoffatom der ursprünglichen Cyangruppe treten und also die Gruppe —CO₂H, = —C $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \swarrow \searrow \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ H bilden.

Mithin ist aller Sauerstoff in den Säuren an ein einziges Kohlenstoffatom in Form der Gruppe CO_2H gebunden. Diese Gruppe, **Carboxyl** genannt, ist charakteristisch für das Vorhandensein saurer Eigenschaften. *Man kann daher die einbasischen Säuren auch als Verbindungen der Alkoholradicale mit Carboxyl betrachten, gemäss der Schreibweise:*



Die Ameisensäure ist dem entsprechend die Wasserstoffverbindung des Carboxyls, $\text{H}-\text{CO}_2\text{H}$.

Je nachdem jenes Alkoholradical primär, secundär oder tertiär ist, unterscheidet man *primäre, secundäre und tertiäre Säuren*.

Vom hypothetischen Kohlensäurehydrat, $\text{CO}(\text{OH})_2$, leiten sich die einbasischen Säuren durch Austausch von Hydroxyl gegen Alkyl resp. Wasserstoff ab:



Sie werden auch als organische *Carbonsäuren* bezeichnet. Man kann sie aus den Paraffinen durch Austausch eines Wasserstoffatoms gegen Carboxyl ableiten. So ist die Essigsäure Methancarbonsäure etc.

Es steht ausser Zweifel, dass es gerade das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe (das „*typische*“ Wasserstoffatom) ist, welches bei der Salzbildung gegen Metall ersetzt wird, denn die vorliegenden Säuren sind alle einbasisch, mithin ist die Anzahl der im Alkoholradical vorhandenen Wasserstoffatome für den Säurecharakter gleichgültig. In den zwei- und höherbasischen Säuren hat man demgemäss zwei oder mehr Carboxyle anzunehmen.

Vergleicht man die Zusammensetzung der primären Alkohole, $\text{R}-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, mit jener der zugehörigen Säuren, $\text{R}-\text{CO} \cdot \text{OH}$ ($\text{R}=\text{Alkyl}$ oder H), so erscheinen letztere von ersteren durch Austausch der zwei Wasserstoffatome des Carbinols gegen ein Sauerstoffatom abgeleitet. Der Charakter der Ausgangssubstanz wird also durch den Eintritt des electronegativen (acidificirenden) Sauerstoffs völlig verändert.

Es sei daran erinnert, dass *aus der Constitution der Säuren die Constitution der Aldehyde und Ketone, der primären und secundären Alkohole, des Glycols, Aethylens, Aethylenbromids abgeleitet wird.*

Die **rationellen Formeln** der vorliegenden Säuren kann man in verschiedener Weise schreiben, je nachdem, welche Umsetzung man verdeutlichen will. Vergl. S. 24.

Die ausser dem Hydroxyl vorhandene Gruppe C_2H_3O oder $CH_3.CO$, das Acetyl, welche den meisten Essigsäurederivaten gemeinsam und wie ein Element durch Austausch in andere Verbindungen einführbar ist, ist das *Radical* der Essigsäure (s. S. 27).

Analog setzen sich die Radicale der Homologen zusammen, z. B. $H.CO$, Formyl; C_3H_5O , Propionyl; C_4H_7O , Butyryl etc.

Die Aldehyde können als Wasserstoffverbindungen der Säureradiale, die Ketone als Verbindungen derselben mit Alkoholradicalen aufgefasst werden:

$(CH_3.CO)H$, Aldehyd; $(CH_3.CO).CH_3$, Aceton.

Isomerien. Die Säuren der Essigsäurereihe weisen dieselben Isomeriefälle auf, wie die Alkohole, deren Molecül ein Kohlenstoffatom weniger enthält, denn sie entstehen aus diesen mittelst der Cyanide. So existiren also: eine Propionsäure; zwei Buttersäuren, entsprechend den zwei Propylalkoholen; vier Valeriansäuren, analog den vier Butylalkoholen u. s. f. Für $C_{10}H_{20}O_2$ sind schon 211 Isomere denkbar. Unter allen solchen Isomeren ist stets nur eines eine normale Säure.

Andererseits ist die Anzahl isomerer Säuren mit n Kohlenstoffatomen gleich derjenigen der isomeren primären Alkohole von gleicher Kohlenstoffatomzahl.

Ameisensäure, *Acidum formicum*, CH_2O_2 (*Samuel Fischer* und *John Ray* 1670; *Marggraf*). Vorkommen frei in den Ameisen, zumal *Formica rufa*, in den Processionsraupen (*Bombyx processionea*), den Borsten der Brennesseln, den Früchten des Seifenbaumes (*Sapindus saponaria*), in den Tamarinden und Fichtennadeln; in kleiner Menge in verschiedenen thierischen Flüssigkeiten, im Scheweisse, im Urin, im Fleischsaft.

Bildung. Aus Cyanwasserstoff, Chloroform, Methylalkohol etc., s. allgemeine Bildungsweisen.

Die Vereinigung von Wasserstoff und Kohlensäure (s. S. 155) vollzieht sich, wenn man deren Gemenge dem Einfluss der dunklen elektrischen Entladung aussetzt, oder feuchte Kohlensäure auf Kalium wirken lässt (*Kolbe* und *Schmidt* 1861), oder kohleensaures Ammon etc. mit Natriumamalgam behandelt.

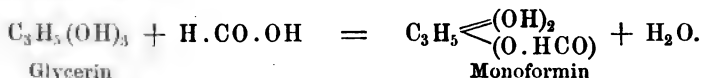
Ameisensäure entsteht ferner bei der trockenen Destillation oder bei der Oxydation verschiedener organischer Substanzen, z. B. Stärke (*Scheele*); auch bei deren Zersetzung (Zucker) durch concentrirte Schwefelsäure.

Darstellung. 1. Kohlenoxyd wird von Natronkalk bei 210° unter Bildung von Ameisensaurem Natron absorbiert (*Mers*).

2. Durch Erhitzen von Oxalsäure entsteht in kleiner Menge (neben Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasser) Ameisensäure, desgleichen durch Einwirkung directen Sonnenlichtes auf ihre mit Uranoxyd versetzte wässrige Lösung:



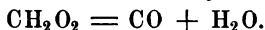
Besonders beim Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin auf 100 bis 110° (*Berthelot, Lorin*) tritt dieser Zerfall in Kohlensäure und Ameisensäure ein, welche letztere sich mit dem Glycerin zu einem Ester, **Monoformin** (s. S. 215), vereinigt:



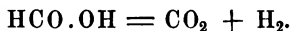
Dieses Monoformin wird alsdann entweder durch Kochen mit viel Wasser oder durch Zugabe neuer Oxalsäure (durch deren Krystallwasser) verseift, wobei sich in letzterem Falle unter Kohlensäureabspaltung neue Mengen Monoformin bilden, welche durch weiteren Oxalsäurezusatz wieder verseift werden u. s. f. So kann eine sehr geringe Menge Glycerin beträchtliche Mengen Oxalsäure in Ameisensäure überführen (B. 15, 928).

Die wasserfreie Säure entsteht durch Zersetzung ihres Blei- oder Kupferosalzes mit trockenem Schwefelwasserstoff.

Eigenschaften. Farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit, in der Kälte fest. Schmelzpunkt + 9°, Siedepunkt 99°, spec. Gew. 1,22. Riecht durchdringend sauer und stechend nach Ameisen; wirkt stark ätzend und verursacht auf weichen Hautstellen schmerzhaftes Geschwür. Stärker als Essigsäure. Kräftiges Antisepticum. Zerfällt beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure glatt in reines Kohlenoxyd und Wasser:



Die Ameisensäure wirkt stark reducirend:



Dem entsprechend zerfällt sie beim Erhitzen auf 160° oder in Berührung mit Rhodium in Kohlensäure und Wasserstoff.

Man kann diese Reductionsfähigkeit, durch welche die Ameisensäure sich von allen höheren Homologen unterscheidet, erklären durch ihre nahe Beziehung zur Kohlensäure, und auch zurückführen auf einen Aldehydcharakter, welcher aus der Constitutionsformel (H—O—CHO) herausgelesen werden kann.

Salze. Das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz bilden Krystalle, die an der Luft zerfließen. Erstere gehen bei stärkerem Erhitzen unter Wasserstoffentwicklung in oxalsaure Salze über. Das Ammoniumsalz zersetzt sich beim Erhitzen auf 180° in Formamid und Wasser:



Bleisalz, $\text{Pb}(\text{HCO}_2)_2$: glänzende, schwer lösliche Nadeln.

Kupfersalz, $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$: blaue, monokline Krystalle.

Das **Silbersalz** bildet weisse Krystalle; seine Lösung scheidet beim Erwärmen Silber aus. Desgleichen erleidet eine Silbernitratlösung beim Erwärmen mit Ameisensäure Reduction.

Quecksilbersalze. Das leicht lösliche Oxydsalz verwandelt sich bei schwachem Erwärmen der Lösung zunächst in das schwerer lösliche Oxydulsalz (weisse Bättchen), dann in Quecksilber (charakteristische Reaction).

Quecksilberchlorid wird in wässriger Lösung durch Ameisensäure zu Quecksilberchlorür reducirt.

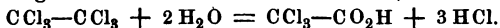
Essigsäure, *Acidum aceticum*, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

In verdünnter Form, als roher Weinessig, schon den Alten bekannt. In concentrirtem Zustande von Stahl (gegen 1700) dargestellt. Als Holzessig erwähnt von Glauber (1648). Zusammensetzung ermittelt von Berzelius 1814.

Vorkommen. Salze der Essigsäure finden sich in einigen Pflanzensäften, namentlich von Bäumen, und im Schweiss, in der Milz, den Muskeln und Excrementen von Thieren. Ester der Essigsäure kommen gleichfalls vor, z. B. im Crotonöl das Triacetin (S. 200; s. a. S. 167).

Bildung (s. S. 154 ff.). Tritt als Endproduct bei der Oxydation sehr vieler Verbindungen, auch beim Erhitzen derselben mit Alkalien auf.

Historisch interessant ist die folgende Synthese. Das Perchloräthyl, C_2Cl_4 , welches man aus Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4 , resp. aus Schwefelkohlenstoff und Chlor darstellt, giebt mit Chlor im Sonnenlicht bei Gegenwart von Wasser Trichloressigsäure, welche offenbar aus zunächst gebildetem Perchloräthan entsteht (Kolbe 1843):



Letztere Säure geht durch nascirenden Wasserstoff in Essigsäure über (Melsens).

Darstellung. 1. Aus Alkohol. Der Alkohol geht in verdünnter (bis 15-procentiger) wässriger Lösung bei Gegenwart stick-

stoffhaltiger Substanzen an der Luft unter der Vermittelung eines mikroskopischen Organismus, der „Essigmutter“ (des Essigpilzes, *Mycoderma aceti*) langsam in Essigsäure über. Diese sog. „Essiggährung“ tritt ein beim Sauerwerden des Bieres oder Weines, unter Entstehen von Bieressig oder Weinessig.

Der *Essig* ist eine wässrige, meist nur 3- bis 5-procentige Lösung von Essigsäure, welche kleine Mengen Alkohol, höhere Säuren, wie Weinsäure, Bernsteinsäure, und Aethylester der Säuren, etwas Eiweissstoffe etc. enthält. — *Darstellung*: nach dem älteren Verfahren (Frankreich) durch Lagern in halb gefüllten, eichenen Holzfässern, oder nach dem neueren Verfahren der Schnelllessigfabrikation (*Schützenbach*).

2. *Aus Holz*. Die trockene Destillation des Holzes (s. S. 85), in gusseisernen Retorten vorgenommen, liefert Gase, z. B. Wasserstoff 15 Proc., Methan 11 Proc., Kohlensäure 26 Proc., Kohlenoxyd 41 Proc., complicirtere Kohlenwasserstoffe 7 Proc., ferner den „Holzessig“, welcher ausser Essigsäure Methylalkohol, Aceton, Homologe der Essigsäure und brenzliche, stark riechende Producte (*Empyreuma*) enthält, endlich den Holztheer, welcher der Carbolsäure verwandte Producte einschliesst.

Man verarbeitet den Holzessig auf Essigsäure durch Ueberführung in das Natrium- oder Calciumsalz, welche durch Erhitzen (erstes bis zum Schmelzen, letzteres bis auf 200°) von Nebenproducten befreit und dann mit Schwefelsäure destillirt werden.

Eigenschaften. Die Essigsäure ist eine stark saure, durchdringend essigsauer riechende Flüssigkeit, welche in der Kälte erstarrt zu bei 17° schmelzenden grossen Krystallblättern, dem Eisessig. Siedepunkt 118°, Specif. Gew. (15°) 1,055. Der Dampf brennt mit blauer Flamme. Beim Mischen mit Wasser tritt Contraction und Steigen des specifischen Gewichtes ein, dessen Maximum dem Hydrat, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})_3$ (Orthoessigsäure), mit einem Gehalt von 77 Proc. Säure und dem Specif. Gew. 1,075 bei 15,5° entspricht; das specifische Gewicht nimmt alsdann bei zunehmender Verdünnung wieder ab, so dass eine 50-procentige Säure ungefähr das specifische Gewicht der 100-procentigen Säure hat. Den Gehalt einer verdünnten Säure bestimmt man unter Berücksichtigung dieses Umstandes durch Aräometer, oder durch Titration. Die Dampfdichte ist in der Nähe des Siedepunktes viel höher als die Theorie verlangt, über 250° aber normal. Die Säure ist hygroskopisch, und beständig gegen Chromsäure und kaltes Kaliumpermanganat.

Sie löst viele organische Verbindungen, auch Phosphor und Schwefel. Sie ist ätzend und erzeugt auf zarten Hautstellen schmerzhaftige Wunden.

Uebergang in Methan und Aethan: S. 45 und 46.

Salze. Die Salze der Essigsäure sind in Wasser löslich.

Kaliumacetat, $(C_2H_3O_2)K$, weisse Blätter, zerfliesslich.

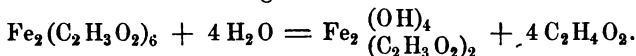
Uebersaures Salz, $(C_2H_3O_2)K + C_2H_4O_2$, krystallisirt aus Eisessig in perlmutterglänzenden Blättchen. Auch ein Salz $(C_2H_3O_2)K + 2 C_2H_4O_2$ existirt.

Natriumacetat, $(C_2H_3O_2)Na + 3 H_2O$, klare, leicht lösliche, rhombische Prismen (terra foliata tartari crystallisabilis).

Ammoniumacetat, $(C_2H_3O_2)NH_4$, ist dem Kaliumsalz ähnlich. Schweisstreibendes Arzneimittel (Liquor ammonii acetici). Seine Lösung verliert beim Eindampfen Ammoniak. Es giebt beim Destilliren Acetamid (s. d.).

Eisenoxydulacetat, $Fe_2(C_2H_3O_2)_4$, findet als „Eisenbeize“ in der Färberei grosse Verwendung (s. Aluminiumsalz). Das in derselben gleichfalls benutzte normale

Eisenoxydacetat, $Fe_2(C_2H_3O_2)_6$, entsteht beim Mischen von löslichem Eisenoxydsalz mit essigsäurem Natron. Seine Lösung ist tief braunroth; aus derselben wird beim Erhitzen mit viel Wasser ein basisches Salz gefällt:

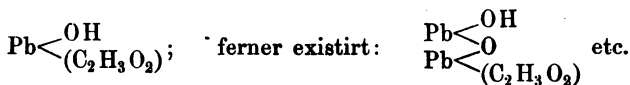


Es ist officinell als Liquor ferri acetici.

Das analoge **Aluminiumacetat**, nur in Lösung bekannt, wird als „Rothbeize“ in der Kattundruckerei und Färberei in grosser Menge verbraucht. Seine Verwendung beruht auf seiner leichten Zersetzbarkeit durch Wasser (z. B. beim Dämpfen) und der Verwandtschaft der restirenden Aluminiumverbindung zu den Farbstoffen. In kleinen Mengen als Adstringens gegen Ruhr etc. verwendet.

Bleisalze. 1) Neutrales Bleiacetat, Bleizucker, $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3 H_2O$, wird aus Bleiglätte und Essigsäure dargestellt und bildet farblose, glänzende, vierseitige Prismen; giftig, von widerlich süssem Geschmack. Verbindet sich mit weiterem Bleioxyd zu

2) basischen, alkalisch reagirenden Salzen, Bleiessig. Das einfachste basische Salz hat die Zusammensetzung:



Auf zwei Molecüle Essigsäure können bis zu fünf Molecüle Bleioxyd gebunden werden. Verwendung zu *Goulard'schem* Wundwasser, in der Technik zur Bleiweissfabrikation u. s. f.

Kupferacetat, $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, dunkelgrüne, leicht lösliche Krystalle, bildet basische Salze (Grünspan). Giebt mit arsenigsaurem Kupfer Doppelsalze, z. B. das Schweinfurter Grün.

Silberacetat, $\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$, ist ein sehr charakteristisches Salz der Essigsäure. Glänzende Nadeln.

Nachweis der Essigsäure: 1) Erwärmt man ein Acetat mit Alkohol und Schwefelsäure, so entsteht der angenehm riechende Essigäther; 2) durch das Silbersalz; 3) durch das Auftreten des Kakodylgeruches beim Erhitzen des Natriumsalzes mit arseniger Säure.

Propionsäure, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 = \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$ (*Gottlieb* 1844).

Bildung aus Acrylsäure und aus Milchsäure (s. S. 155 u. 156); aus milchsaurem Kalk auch durch Schizomycetengährung (*Fitz*).

Darstellung durch Verseifung von Aethylcyanid (1847; s. S. 115 u. 154).

Die Propionsäure ist eine der Essigsäure ähnliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 141° .

Sie wird aus der wässerigen Lösung durch Chlorcalcium als Oel abgeschieden, daher der Name ($\pi\rho\omega\tau\omicron\varsigma$, der erste, und $\pi\acute{\iota}\omega\nu$, Fett: erste ölförmige Säure).

Buttersäuren, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.

1) **Normale Buttersäure** (*Gährungsbuttersäure*, *Propylcarbonsäure*), $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$.

Vorkommen. Frei im Schweiss, in der Fleischflüssigkeit, im Dickdarminhalt und den festen Excrementen; als Hexylester im Oel der Früchte von *Heracleum giganteum*, als Octylester in *Pastinaca sativa*, als Glycerinester (2 Proc.) in der Butter (*Chevreul* 1822).

Bildung (siehe auch allgemeine Bildungsweisen). Entsteht bei der Fäulniss feuchten Fibrins; des Käses, ist daher im Limburger Käse enthalten; bei einer Schizomycetengährung des Glycerins; zumal aber bei Fäulniss und Gährung in neutralen Flüssigkeiten (*Pelouze* und *Gélis*, s. u.). Ferner bei der Oxydation von Albuminaten mit Chromsäure, von Fetten mit Sal-

petersäure, von Coniin etc.; auch bei der trockenen Destillation des Holzes.

Darstellung durch die „Buttersäuregärung“ von Zucker oder Stärke bei Gegenwart von Spaltpilzen (Schizomyceten, speciell *Bacillus subtilis*), und von Calciumcarbonat oder Zinkoxyd, welche die sich bildende freie Säure binden. Es entsteht zunächst Milchsäure (s. d.), dann erst unter Wasserstoffentwicklung Buttersäure.

Dicke Flüssigkeit von unangenehm ranzigem, bei Gegenwart von Ammoniak schweissartigem Geruch, mit Wasser mischbar und aus der wässrigen Lösung aussalzbar. Siedepunkt 163° . Schwierig oxydirbar.

Das **Calciumsalz**, $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$, bildet glänzende Blättchen, und ist in der Hitze schwerer in Wasser löslich, als in der Kälte (charakteristisch). Bei längerem Erhitzen der gesättigten Lösung verwandelt es sich in das Calciumsalz der Isobuttersäure.

Das **Silbersalz**, $\text{Ag}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)$, glänzende Blättchen, ist in Wasser schwer löslich.

2) **Isobuttersäure**, *Dimethylessigsäure*, *Isopropylameisensäure*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$. Ist in freiem Zustande im Johanniskraut (*Redtenbacher*), in der Wurzel von *Arnica montana*, als Ester in *Pastinaca sativa* und im Römisch-Kamillenöl enthalten. Gewinnung aus Isopropylcyanid (*Erlenmeyer*), durch Oxydation des Isobutylalkohols, durch Acetessigestersynthese (S. 227) etc.

Sie ist der Gährungsbuttersäure sehr ähnlich, löst sich aber schwerer in Wasser (1:5) und siedet um 9° niedriger (154°). Im Gegensatz zu dieser ist sie durch Chromsäuremischung leicht oxydirbar zu Aceton resp. Essigsäure und Kohlensäure.

Die Existenz der Isobuttersäure wurde von *Kolbe* theoretisch vorausgesehen (1864). Das **Calciumsalz**, $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2$, ist, entgegengesetzt seinem Isomeren, in heissem Wasser leichter löslich als in kaltem.

Valeriansäuren, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$.

Alle vier theoretisch möglichen Modificationen existiren.

1) **Normale Valeriansäure**, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}_2\text{H}$, *Propyl-essigsäure*, aus Normalbutylcyanid (*Lieben* und *Rossi* 1871). Siedepunkt 186° . Am besten darstellbar aus Propylmalonsäure (siehe Malonsäuresynthesen), durch Abspaltung von Kohlensäure (B. 21, R. 649). In Wasser schwer löslich (1:27).

2) **Isovaleriansäure**, *gewöhnliche Valeriansäure*, *Isopropyl-essigsäure*, *Isobutylameisensäure*, $(\text{CH}_3)_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$, ent-

steht aus Isobutylcyanid. Sie findet sich in freiem Zustande und in Form von Estern im Thierreiche und in vielen Pflanzen, zumal (frei) in den Wurzeln von *Valeriana officinalis* und *Angelica archangelica*, aus denen sie durch Auskochen mit Soda gewonnen wird; ferner z. B. im Delphinthran (*Chevreul* 1817), in den Beeren von *Viburnum Opulus*, im Fusschweiss etc. Die natürliche Säure enthält meist auch active Valeriansäure (s. u.) und ist daher optisch activ. Die Oxydation des Gährungsamylalkohols durch Chromsäuremischung führt zu einem ähnlichen Gemenge. In reinem Zustande ist sie optisch inactiv und siedet bei 175° ; sie riecht unangenehm stechend, sauer und nach altem Käse; wirkt ätzend. Findet in der Medicin Verwendung.

3) **Methyläthyllessigsäure, active Valeriansäure, Hydrotiglin-säure**, $\text{CH}_3 > \text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$. Findet sich in der Natur (s. o.) und entsteht aus dem linksdrehenden Amylalkohol durch Oxydation; sie ist alsdann rechtsdrehend, während sie, synthetisch z. B. nach der Acetessigesterreaction dargestellt, optisch inactiv ist. Siedepunkt 177° .

4) **Trimethyllessigsäure, Pivalinsäure**, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$. Darstellbar aus tertiärem Butylcyanid (*Butlerow* 1873). Bei gewöhnlicher Temperatur fest (Sm.-P. 35° , S.-P. 164°). Riecht ähnlich der Essigsäure.

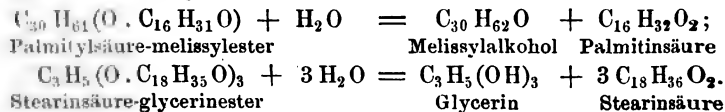
Hexylsäuren, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$.

Von Hexylsäuren sind theoretisch acht Isomere denkbar, und bereits sieben bekannt. Unter ihnen ist die wichtigste die

Normale Capronsäure, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}_2\text{H}$ (*Chevreul* 1822), welche sich im Cocosnussöl, Limburger Käse, als Glycerinester in der Ziegenbutter findet, und bei der Buttersäuregährung des Zuckers, wie bei der Oxydation von Eiweisskörpern, höheren Fettsäuren etc., ferner bei indirecter Reduction von Zuckerarten entsteht. Riecht sehr unangenehm und anhaftend nach Schweiss und ranziger Butter. Siedepunkt 205° .

Höhere Fettsäuren.

Die in der Natur vorkommenden höheren Säuren sind normale Säuren und besitzen meist eine *paare* Kohlenstoffatomzahl. Wie bereits S. 154 besprochen, sind sie meist entweder an einwerthige Alkohole oder an den dreiwerthigen Alkohol Glycerin gebunden, und bilden so die Wachsarten einerseits, die Fette und Oele andererseits (s. u.). Man gewinnt sie daraus durch Verseifung, z. B. Kochen mit alkoholischem Kali:



Die höheren Säuren mit unpaarer Kohlenstoffatomzahl, C_{11} , C_{13} , C_{15} und C_{17} , sind synthetisch aus den um ein Atom Kohlenstoff reicheren Säuren durch Ueberführung in die Ketone $C_n-1H_{2n-1}.CO.CH_3$ und Oxydation der letzteren dargestellt worden (*Krafft*). S. Seite 150.

Heptylsäure, $C_7H_{14}O_2$. Die normale Säure, *Oenanthylsäure*, entsteht durch Oxydation ihres Aldehyds, des Oenanthols (S. 129). Sie besitzt schwachen Fettgeruch.

N.-Caprylsäure, $C_8H_{16}O_2$, findet sich als Glycerinester in der Ziegen- und Kuhbutter; dem Cocosnussöl etc. Unter $+16^\circ$ fest.

N.-Nonylsäure, *Pelargonsäure*, findet sich in Pelargonium roseum. Sie ist aus Normal-Octylalkohol mittelst der Nitrilreaction, ferner durch Oxydation der Oelsäure und des Rautenöls (S. 150) darstellbar.

Caprinsäure, $C_{10}H_{20}O_2$, findet sich in der Ziegenbutter und dem Cocosnussöl; ist auch synthetisch darstellbar. Fest, Sm.-P. 31° .

Undecylsäure erhält man durch Reduction der Undecylensäure, $C_{11}H_{20}O_2$, welche aus Ricinusöl durch Destillation im Vacuum dargestellt wird.

Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$. Im Lorbeeröl, als Glycerinester. Nadeln.

Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$. In der Muscatbutter (von *Myristica moschata*).

Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$. Vorkommen: s. u. „Palmitin“. Sie ist am vortheilhaftesten aus dem japanischen Pflanzenwachs oder dem Palmöl (Gemisch von Palmitin und Olein) zu gewinnen, und entsteht auch durch Schmelzen von Oelsäure oder von Cetylalkohol mit Kalihydrat. Sm.-P. 62° .

Margarinsäure, $C_{17}H_{34}O_2$, glaubte man früher in den Fetten aufgefunden zu haben. Man hatte aber ein Gemisch der Säuren C_{16} und C_{18} unter Händen (s. S. 34). Die wirkliche Margarinsäure ist synthetisch z. B. aus Cetylcyamid, $C_{16}H_{33}.ON$, gewonnen worden.

Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$. Vorkommen: s. u. „Stearin“. Sie entsteht u. a. durch Hydriren der Oelsäure, und wird aus der Shea-Butter oder aus Hammeltalg dargestellt. Sm.-P. 69° .

Arachinsäure, $C_{20}H_{40}O_2$. Im Erdnussöl (v. *Arachis Hypogaea*).

Behensäure, $C_{22}H_{44}O_2$. In den Nüssen von *Moringa nux Behen*.

Lignocerinsäure, $C_{24}H_{48}O_2$. Im Buchenholztheer; im Erdnussöl.

Cerotinsäure, $C_{27}H_{54}O_2$, ist frei der Hauptbestandtheil des Bienenwachses; ihr Cerylester der des chinesischen Wachses. Sie entsteht auch, wie überhaupt die hochmolecularen Säuren, aus dem zugehörigen primären Alkohol durch Schmelzen mit Kalihydrat (Oxydation).

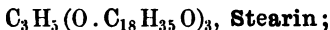
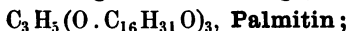
Melissinsäure, $C_{30}H_{60}O_2$ oder $C_{31}H_{62}O_2$. Im Bienenwachs.

Fette und Oele; Wachsarten.

Die meisten thierischen und pflanzlichen *Fette und Oele* (Talg, Schmalz, Butter, Palmöl, Olivenöl, Robbenthran etc.) be-

stehen fast ausschliesslich aus einem Gemisch der Glycerinester der

Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure, welche Ester man kurzweg mit der Endung „in“ bezeichnet, also



Palmitin und Stearin sind fest, Olein flüssig, so dass der Aggregatzustand des Gemisches durch das Zurücktreten oder Vorwiegen der festen Ester bedingt ist.

Die Erkenntniss der Constitution der Fette etc. verdankt man *Chevreul* (1811).

Die meisten *Wachsarten* sind hingegen Ester einwerthiger Alkohole, und zwar besteht das *Bienenwachs* aus Palmitinsäuremelissylester, $\text{C}_{30}\text{H}_{61}(\text{O} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O})$, neben freier Cerotinsäure, das *chinesische Wachs* (von *Croton Sebiferum*, Talgbaum) enthält Cerotinsäurecerylester, also $\text{C}_{27}\text{H}_{55}(\text{O} \cdot \text{C}_{27}\text{H}_{53}\text{O})$, und das *Wallrath* (*Cetaceum*, in der Kopfhöhle von *Physiter macrocephalus*) Palmitinsäurecetylester, also $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{O} \cdot \text{O}_{16}\text{H}_{31}\text{O})$.

Die *Trennung* der Säuren bewirkt man durch fractionirte Krystallisation, oder fractionirte Fällung mit Magnesiumacetat, oder durch fractionirte Destillation ihrer selbst oder ihrer Aethylester im Vacuum etc. Die Oelsäure lässt sich von Palmitin- und Stearinsäure auf Grund der Löslichkeit ihres Bleisalzes in Aether trennen.

Stearinkerzen; Seifen; Pflaster.

Ein Gemisch von Palmitinsäure mit (vorwiegend) Stearinsäure bildet die *Stearinkerzen* des Handels, die gewöhnlich ausserdem, zur Vermeidung krystallinischer Structur, etwas Paraffin oder Wachs enthalten.

Die Kerzenfabrikation beruht auf der Verseifung der festen Fette, besonders des Rindstalgs und Hammeltalgs, mit Wasser und Kalk, oder mit concentrirter Schwefelsäure. Verseifung: s. a. S. 201.

Seifen sind die Alkalisalze der drei Säuren Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure, und zwar sind die festen Seifen die Natronsalze, und enthalten vorwiegend feste Säuren, die Schmierseifen hingegen sind die Kalisalze und enthalten vorzugsweise Oelsäure. Durch Kochsalz werden die Kaliseifen in die in der überschüssigen Salzlösung unlöslichen Natronseifen übergeführt („ausgekernt“, „ausgesalzen“). Die Kalisalze lösen sich in wenig

Wasser klar auf, dissociiren aber mit viel Wasser in freies Alkali und freie Fettsäure resp. überfettensaures Salz (analog überessigsaurem Kali). Hierauf beruht die Wirkung der Seifen. Die Calcium-, Baryum- und Magnesium-Salze sind in Wasser unlöslich, aber aus Alkohol zum Theil krystallisirbar. Die Bleisalze werden durch Kochen der Fette mit Bleioxyd und Wasser erhalten und bilden die sogenannten **Pflaster** (Bleipflaster).

B. Ungesättigte Säuren, $C_n H_{2n-2} O_2$.

	Sm.-P.	S.-P.		Sm.-P.	S.-P.
Acrylsäure, $C_3 H_4 O_2$. .	7°	140°	Angelicasäure	45°	185°
			Tiglinsäure	65°	198°
Crotonsäuren, $C_4 H_6 O_2$ {	1a	72°	182°	$C_5 H_8 O_2$.	
	1b	fl.	172°		
	2	16°	160°		
			Brenzterebinsäure, $C_6 H_{10} O_2$		
			Oelsäure, $C_{18} H_{34} O_2$. . .	14°	

Diese Säuren heissen auch Säuren der Oelsäurereihe. Sie sind den Säuren der gesättigten Reihe, abgesehen von zum Theil namhaften Schmelzpunktsdifferenzen, physikalisch sehr ähnlich und zeigen auch als Säuren vollkommen analoges Verhalten wie jene, unterscheiden sich aber von ihnen charakteristisch durch ihre *Additionsfähigkeit*, indem sie durch Aufnahme von 2 At. Wasserstoff (mittelst Erhitzen mit Jodwasserstoff) oder durch Verbindung mit 1 Mol. Halogenwasserstoff oder Halogen in jene Säuren resp. Substitutionsproducte derselben übergehen. Z. B. wird aus der Oelsäure, $C_{18} H_{34} O_2$, Stearinsäure, $C_{18} H_{36} O_2$, oder durch Brom Dibromstearinsäure, $C_{18} H_{34} Br_2 O_2$, gebildet.

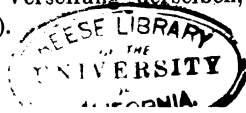
Ein weiterer Unterschied liegt in ihrer leichten Oxydirbarkeit.

Sie charakterisiren sich hierdurch als Derivate der ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, aus welchen man sie entstanden denken kann durch Ersatz eines Wasserstoffatoms gegen Carboxyl. Man kann sie daher auch *Olefincarbonsäuren* nennen.

Bei Addition von Halogenwasserstoff tritt das Halogen nicht regelmässig an dasjenige Kohlenstoffatom, welches am wenigsten Wasserstoff gebunden hat.

Bildungsweisen. 1) Durch *Oxydation* der zugehörigen ungesättigten Alkohole oder Aldehyde; so die Acrylsäure aus Allylalkohol oder Acrolein.

2) Aus ungesättigten Alkoholen, resp. deren Jodiden, durch Ueberführung in die *Cyanide* und Verseifung derselben, z. B. Crotonsäure aus Allyljodid (s. S. 171).



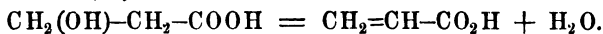
Beide Bildungsweisen sind analog solchen gesättigter Säuren.

3) Aus den Monohalogensubstitutionsproducten der gesättigten Fettsäuren durch Erwärmen mit alkoholischem Kali, zuweilen durch blosses Erhitzen mit Wasser.

Diese Reaction ist analog der Bildung der Olefine aus Halogenalkyl; sie tritt ein bei denjenigen substituirten Säuren, welche das Halogen in β -Stellung zum Carboxyl enthalten (siehe S. 174 ff.).

3a) Aus ihren Chlor- etc. -substitutionsproducten durch Rückwärtssubstitution, wie Aethan aus Chloräthyl.

4) Aus Säuren der Milchsäurereihe durch Abspaltung von Wasser, z. B.:



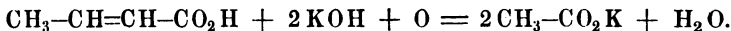
Aethylenmilchsäure

Acrylsäure

Diese Reaction entspricht der Bildung der Olefine aus einwerthigen Alkoholen.

Constitution und Isomerien. Die Constitution der ungesättigten Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ ist durch ihre Auffassung als Olefincarbonsäuren gegeben. Es sind also so viele isomere Säuren denkbar, als ungesättigte Alkohole von $n-1$ Kohlenstoffatomen existiren (siehe Bildungsweise 2).

Der Ort der doppelten Bindung wird durch Oxydation ermittelt, welche beim Schmelzen der Säuren mit Alkali, und zwar an der Stelle der doppelten Bindung eintritt (vgl. S. 55) und zu 2 Mol. einbasischer fester Säure führt, z. B.:



Andere Oxydationsmittel spalten meist in ähnlicher Weise, aber unter weiter gehender Oxydation.

Durch vorsichtige Oxydation hingegen werden einfach die Bestandtheile des Wasserstoffsperoxyds addirt und es entstehen Dioxy-säuren von gleicher Kohlenstoffatomzahl, z. B. aus Oelsäure: Dioxy-stearinsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}(\text{OH})_2\text{O}_2$.

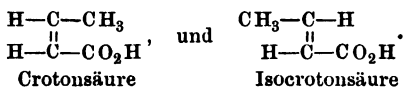
Acrylsäure, Äthylencarbonsäure, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$, $=\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$ (Redtenbacher). Darstellung aus Acrolein durch Oxydation mit Silberoxyd, oder durch Destillation von β -Jodpropionsäure mit Bleioxyd (vergl. Bildungsweise 3). Sie ist der Propionsäure sehr ähnlich (Sm.-P. + 7°, S.-P. 139 bis 140°) und z. B. mit Wasser mischbar. Polymerisirbar. Durch Zink und Schwefelsäure wird sie in der Wärme zu Propionsäure reducirt; durch schmelzendes Alkali in Essigsäure und Ameisensäure gespalten.

Crotonsäuren, $C_4H_6O_2$. 1) **Gewöhnliche oder feste Crotonsäure**, $CH_3-CH=CH-CO_2H$. Vorkommen (neben 2) im rohen Holzessig. Darstellung: Aus Allyljodid mittelst des Cyanides; sie entsteht hierbei statt der eigentlich zu erwartenden isomeren Säure $CH_2=CH-CH_2-CO_2H$. Solche anormalen Reactionen pflegt man *Umlagerungen* zu nennen; sie erklären sich durch Annahme einer vorübergehenden Addition und Wiederabspaltung von Atomgruppen oder Atomen, hier von Chlorwasserstoff.

Sie ist ferner leicht darstellbar durch Erhitzen von Malonsäure (s. d.) mit Paraldehyd und Essigsäureanhydrid. Bildet feine, wollige Nadeln oder grosse Prismen. Schmelzpunkt 72° , Siedepunkt 184° . Riecht ähnlich der Buttersäure und ist in Wasser noch ziemlich löslich. Giebt beim Schmelzen mit Kali (2 Mol.) Essigsäure.

2) **Isocrotonsäure**, entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Chlorisocrotonsäure. Sie ist flüssig, siedet bei 172° , und geht bei 180° in gewöhnliche Crotonsäure über.

Der Isocrotonsäure wurde früher die Formel $CH_2=CH-CH_2-CO_2H$ zugeschrieben. Indess zeigt sie chemisch fast das gleiche Verhalten wie die Crotonsäure, z. B. beim Schmelzen mit Kali, und ist mit dieser geometrisch isomer (s. S. 21). Nach *Wislicenus* (Ann. 248, 281) ist ihre Constitution die folgende (s. a. Chlorcrotonsäure):



3) **Methacrylsäure**, $CH_2=C\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CO_2H \end{smallmatrix}$, kommt im Römisch-Kamillenöl in geringer Menge vor. Schmelzpunkt 15° . Riecht nach faulen Pilzen. Giebt beim Schmelzen mit Kali Propionsäure und Ameisensäure.

Angelicasäure, $C_5H_8O_2$, $= CH_3-CH=C(CH_3)-CO_2H$, findet sich in der Angelicawurzel und neben der stereoisomeren **Tiglinsäure** im Römisch-Kamillenöl (vergl. Ann. 250, 240, 251). Schmelzpunkt 45° .

Brenzsterebinsäure, $C_6H_{10}O_2$, $= (CH_3)_2C=CH-CH_2-CO_2H$, entsteht bei der Destillation der Terebinsäure (s. d.).

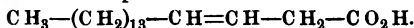
Untersuchungen über diese ungesättigten Säuren: *Fittig*, Ann. 188, 42; 195, 56, 128 etc.; *Wislicenus*, l. c.

Undecylensäure, $C_{11}H_{20}O_2$, aus Ricinusöl (s. Undecylsäure).

Die **Oelsäure**, $C_{18}H_{34}O_2$ (*Chevreul*), ist als Olein namentlich in den fetten Oelen (Olivenöl, Mandelöl, Fischthran) enthalten. Farbloses, in der Kälte zu weissen Nadeln erstarrendes Oel. Schmelzpunkt 14° . Nicht ohne Zersetzung flüchtig. Geruch- und geschmacklos und indifferent gegen Lackmus, wird aber an der Luft rasch durch Oxydation gelb und sauer, und nimmt ranzigen Geruch an. Giebt bei der Reduction die (gesättigte)

Stearinsäure, beim Schmelzen mit Kalihydrat die Säuren $C_{16}H_{32}O_2$ und $C_2H_4O_2$; bei Oxydation mit Salpetersäure die Säuren $C_2H_4O_2$ bis $C_{16}H_{32}O_2$ neben zweibasischen Säuren. Salpetrige Säure verwandelt sie in die isomere krystallisirte *Elaidinsäure* (Sm.-P. 45°).

Die Constitution entspricht wahrscheinlich der Formel:



Erucasäure, $C_{22}H_{42}O_2$, im Rüböl (*Brassica campestris*). Sm.-P. 33°.

Verwandt sind die zur folgenden Reihe gehörige *Linolsäure*, $C_{18}H_{32}O_2$, welche als Glycerinester in den trocknenden Oelen (Leinöl, Hanföl, Nussöl) enthalten ist, und

Ricinusölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, deren Glycerinester das Ricinusöl bildet. Letztere Säure ist eine weisse Krystallmasse vom Schmelzpunkt 16 bis 17°. Sie ist ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial zur Darstellung von Oenanthol (somit Heptyl-alkohol und -säure), Undecylensäure (somit N.-Nonylsäure und Undecylsäure), Caprylalkohol und Sebacinsäure. Die bei der Behandlung von Ricinusöl mit Schwefelsäure entstehende sogenannte Ricinusölsulfosäure findet in der Türkisch-rothfärberei ausgedehnte Verwendung.

C. Propiolsäurereihe, $C_nH_{2n-4}O_2$.

Die Säuren dieser Reihe enthalten wiederum zwei Atome Wasserstoff weniger als die der vorigen, und sind als Carbonsäuren der Acetylenkohlenwasserstoffe zu betrachten, z. B. Propiolsäure, $CH\equiv C-CO_2H$, als Acetylen-carbonsäure. Demgemäss können sie aus den Natriumderivaten der Acetylene durch Addition von Kohlensäure entstehen (analog Bildungsweise 4 der gesättigten Säuren, S. 55).

Sie sind den vorher beschriebenen ungesättigten Säuren sehr ähnlich, aber von ihnen unterschieden durch ihre Fähigkeit, zunächst zwei, im Ganzen vier einwerthige Atome Wasserstoff oder Halogen zu addiren, sowie zum Theil mit ammoniakalischer Silber- und Kupferlösung explosive Verbindungen zu geben (s. S. 61 u. 95).

Propiolsäure, *Propargylsäure*, $C_3H_2O_2$, $= CH\equiv C-CO_2H$, entspricht dem Propargylalkohol und entsteht aus Acetylen-dicarbonsäure (S. 237) beim Erwärmen des sauren Kalisalzes in wässriger Lösung (B. 18, 677). Sie ist der Propionsäure physikalisch sehr ähnlich, bildet unter 6° seidenglänzende Krystalle und siedet bei 144°. In Wasser und Alkohol leicht lös-

lich. Bräunt sich an der Luft. Giebt selbst in verdünnten Lösungen den charakteristischen explosiven Silberniederschlag.

Tetrolsäure, $C_4H_4O_2$. Aus β -Chlorcrotonsäure durch Kalilauge. Farblose Tafeln vom Schmelzpunkt 76^0 .

Sorbinsäure, $C_6H_8O_2$. Im Safte unreifer Vogelbeeren.

Undecolsäure, $C_{11}H_{20}O_2$, **Palmitolsäure**, $C_{16}H_{32}O_2$, **Stearolsäure**, $C_{18}H_{32}O_2$, **Behenolsäure**, $C_{22}H_{40}O_2$, entstehen aus den entsprechenden ungesättigten Säuren, $C_nH_{2n-2}O_2$.

Anhang. Eine **Diacetylenmonocarbonsäure**, $CH\equiv C-C\equiv C-CO_2H$, scheint zu existiren (B. 18, 681).

D. Halogensubstitutionsproducte der einbasischen Säuren.

Die gesättigten einbasischen Säuren liefern bei der Einwirkung von Chlor oder Brom Substitutionsproducte, z. B.:

	Sm.-P.	S.-P.		Sm.-P.	S.-P.
CH_3-CO_2H Essigsäure	17^0	118^0	$CH_3-CH_2-CO_2H$ Propionsäure . . .	fl.	140^0
CH_2Cl-CO_2H Monochloressigsäure .	62^0	186^0	$CH_3-CHCl-CO_2H$ α -Chlorpropionsäure	fl.	186^0
$CHCl_2-CO_2H$ Dichloressigsäure . .	fl.	191^0	$CH_2Cl-CH_2-CO_2H$ β -Chlorpropionsäure	40^0	
CCl_3-CO_2H Trichloressigsäure . .	52^0	195^0	$C_2H_3Br_2-CO_2H$ Dibrompropionsäuren etc.		

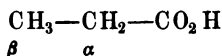
Auch von den wasserstoffärmeren Säuren leiten sich solche Substitutionsproducte ab (S. 174).

Diese Verbindungen sind *nach wie vor einbasische Säuren*, welche oft mit ihrer Muttersubstanz noch grosse Aehnlichkeit haben, und dieselbe an Acidität übertreffen. Da ihre Säurenatur unverändert geblieben ist, enthalten sie noch die Carboxylgruppe; das Halogen ist daher an die Stelle von Wasserstoffatomen der Kohlenwasserstoffradicale getreten. Man kann sie auch auffassen als Halogensubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe, in welchen ein H-atom gegen Carboxyl ersetzt ist:

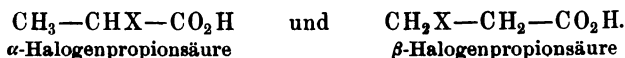
CH_3 , Cl, Chlormethyl; $CH_2Cl(CO_2H)$, Chloressigsäure.

Dieser Auffassung entsprechen auch die Bildungsweisen und Eigenschaften dieser substituirten Säuren. Während sie als Säuren ein den nicht substituirten Säuren ganz analoges Verhalten zeigen, also Salze, Ester, Chloride, Anhydride und Amide bilden können, zeigen sie dieselbe leichte Beweglichkeit und Austauschbarkeit ihrer Halogenatome wie die Substitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe (s. S. 66).

Isomerien und Constitution. Während jedesmal nur eine Mono-, Di- und Trihalogenessigsäure existirt, sind je zwei isomere Monohalogenpropionsäuren (siehe Tabelle) bekannt. Es erklärt sich dies leicht daraus, dass in der Propionsäure:



die zwei α - und die drei β -Wasserstoffatome nicht gleichartig gebunden sind, indem jene an einem dem Carboxyl benachbarten (α)-, diese an dem entfernteren (β)-Kohlenstoffatom sich befinden. Theoretisch sind daher in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen die folgenden zwei Isomeren denkbar:



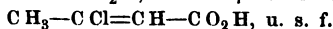
Diese beiden Säuren gehen durch Austausch von Halogen gegen Hydroxyl in zwei isomere Milchsäuren (s. d.) über:

$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}_2\text{H}$ und $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$,
und zwar die α -Säure in die gewöhnliche, die β -Säure in die sogenannte Aethylenmilchsäure.

Nun ergibt sich die *Constitution* dieser beiden Milchsäuren (S. 209 ff.) aus ihren Bildungsweisen. Hierdurch ist auch der Ort des Halogens in den substituirten Propionsäuren bestimmt.

Allgemein bezeichnet man diejenigen substituirten Säuren, welche das Halogen an das dem Carboxyl benachbarte α -Kohlenstoffatom gebunden enthalten, als α -Säuren, die anderen als β -, γ - etc. Säuren, indem man die von dem Carboxyl aus auf einander folgenden Kohlenstoffatome der Reihe nach als α , β , γ etc. bezeichnet.

Man unterscheidet daher z. B. α -, β - und γ -Chlorbuttersäure; ferner $\alpha\alpha$ -, $\alpha\beta$ -, $\beta\beta$ -Dibrompropionsäure etc.; als Derivate der Acrylsäure die α -Chloracrylsäure, $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CO}_2\text{H}$, und die β -Chloracrylsäure, $\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$; als Derivate der Crotonsäure die α -Chlorcrotonsäuren, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CO}_2\text{H}$, und die β -Chlorcrotonsäuren,



Die Chlor- und Bromcrotonsäuren sind jedesmal in zwei geometrisch isomeren Formen bekannt (A. 248, 281), zwei leiten sich von der Crotonsäure, die anderen zwei von der Isocrotonsäure ab.

Eine *gechlorte Ameisensäure*, $\text{Cl}-\text{CO}_2\text{H}$, ist nicht existenzfähig; Derivate: siehe Chlorkohlensäure.

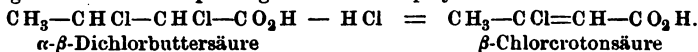
Bildung. a) Der gesättigten substituirten Säuren:

1) Durch directe Substitution mittelst Chlor oder Brom, zweckmässig unter Zusatz von Phosphor.

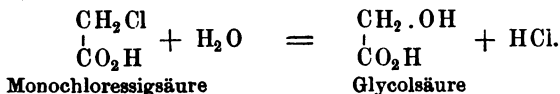
2) Aus Oxyssäuren (Glycolsäurereihe) durch Phosphorpentachlorid, Bromwasserstoff etc.

3) Durch Addition von Halogen oder Halogenwasserstoff an die ungesättigten Säuren.

b) Der ungesättigten substituirten Säuren: z. B. durch Halogenwasserstoff-Abspaltung aus di- oder polybromirten etc. Säuren:

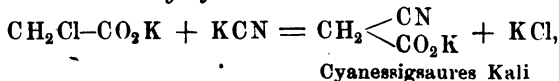


Verhalten. 1) Die monohalogensubstituirten Säuren tauschen das Halogen leicht gegen Hydroxyl aus (s. S. 208). Dieser Austausch tritt bei den α -monochlorsubstituirten Säuren schwerer als bei den analogen Brom- und Jod-Verbindungen ein, aber leichter wie bei Chloralkyl, und wird durch feuchtes Silberoxyd, oft aber schon durch Kochen mit Wasser bewirkt (A. 200, 75):



β -Halogensäuren hingegen verlieren beim Kochen mit Wasser Halogenwasserstoff und bilden ungesättigte Säuren (neben Kohlensäure und Olefinen C_n-1). γ -Halogensäuren zerfallen unter diesen Bedingungen (auch schon mit kalter Sodalösung) in Chlorwasserstoff etc. und ein Lacton, d. i. ein Anhydrid einer γ -Oxyssäure (siehe diese). *Fittig*, Ann. 208, 116.

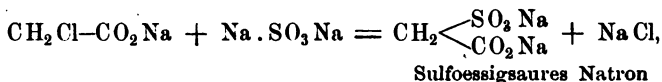
2) Beim Erhitzen der Monohalogenproducte mit Cyankalium entstehen *Cyanfettsäuren*:



d. h. Verbindungen, welche einerseits einwerthige Säuren, andererseits Cyanide, also Nitrile von Säuren sind und folglich durch Verseifung zweibasische Säuren (s. d.), im vorliegenden

Falle Malonsäure; $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$, liefern.

3) Mit Natriumsulfit bilden sie *Sulfosäuren*, z. B.:



Verbindungen, welche abgesehen von ihrem durch das Carboxyl bedingten Säurecharakter echte Sulfosäuren, wie Aethylsulfosäure, und somit im Ganzen zweibasische Säuren sind. Ihre Sulfogruppe ist indess durch Kochen mit Alkalien gegen Hydroxyl austauschbar.

4) Mit Silbernitrit entstehen unter geeigneten Bedingungen *Nitroderivate* der Fettsäuren, daraus bei der Reduction Amidosäuren (S. 212).

4a) Auch Isonitrosoderivate der Fettsäuren, z. B. α -Isonitrosopropionsäure, $\text{CH}_3-\text{C}(\text{N.OH})-\text{CO}_2\text{H}$, sind bekannt; sie entstehen aus Ketonensäuren (s. diese), z. B. Brenztraubensäure, $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CO}_2\text{H}$, durch Hydroxylamin, und liefern bei der Reduction Amidosäuren.

Die sub 2) bis 4) erwähnten Substanzen sind als Derivate der Alkoholsäuren (s. diese) zu betrachten, wie auch die Nitroalkyle, Alkylcyanide, Alkylsulfosäuren Alkoholderivate sind.

Die *gechlorten Essigsäuren* bilden sich durch directe Substitution der Essigsäure oder besser des Acetylchlorids (wobei zunächst gechlorte Acetylchloride entstehen). Man trennt sie durch Destillation.

Die **Monochloressigsäure** erhält man durch Chloriren von Essig, zweckmässig bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid. Rhombische Prismen oder Tafeln. Ätzt die Epidermis.

Die **Dichloressigsäure** stellt man bequemer dar durch Erwärmen von Chloralhydrat mit Cyankalium (B. 10, 2120); die

Trichloressigsäure durch Oxydation des Chloralhydrats mit Salpetersäure. Erstere zersetzt sich mit kochendem Alkali zu Oxalsäure und Essigsäure, letztere zu Chloroform und Kohlensäure.

Rückwärtssubstitution verwandelt die Trichloressigsäure (auch die Mono- und Dichloressigsäure) wieder in Essigsäure (*Melsens* 1842).

α -**Chlorpropionsäure**, $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CO}_2\text{H}$, wird erhalten aus Milchsäure durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Zersetzung des entstandenen Lactylchlorids, $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{COCl}$, mit Wasser.

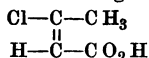
β -**Jodpropionsäure**, $\text{CH}_2\text{J}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$, stellt man dar aus Glycerinsäure, $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}_2\text{H}$ (s. diese), durch Jodphosphor (Austausch von 2 OH gegen 2 J und von J gegen H); auch aus Acrylsäure und Jodwasserstoff. Farblose, sechseckige Tafeln von eigenthümlichem Geruch, Schmelzpunkt 82°.

Sulfoessigsäure, $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})-\text{CO}_2\text{H}$ (+ 1½ H₂O), zerfliessliche Säulen, bildet gut krystallisierende Salze.

Cyanessigsäure, $\text{CH}_2(\text{CN})-\text{CO}_2\text{H}$, ist eine krystallinische, bei 65° bis 66° schmelzende, in Wasser leicht lösliche Substanz, welche beim Verseifen Malonsäure liefert (s. v. S.).

Die zwei **Cyanpropionsäuren** gehen durch Verseifung in die beiden Bernsteinsäuren über.

Chlor- und Bromcrotonsäuren. Bildung und Isomerien: siehe S. 174 ff. Die β -**Chlorcrotonsäure**, Schmelzpunkt 94° , entsteht durch Addition von Chlorwasserstoff zur Tetrolsäure, und muss nach *Wilsenius*, da ein „Aufklappen“ zweier mit einer Fläche sich deckenden Tetraëder zu einem Gebilde, in welchem sie nur mit einer Kante zusammenhängen, nur in einer Art möglich ist, die Constitution:



besitzen (wobei die β -Stellung des Chlors leicht beweisbar ist). Da durch Ersetzung des Chlors gegen Wasserstoff feste Crotonsäure entsteht, so folgt daraus die S. 171 gegebene Stereo-Constitution der letzteren. — Die stereoisomere

β -**Chlorisocrotonsäure** entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetessigester und Behandeln des Products mit Wasser.

VII. Säurederivate.

U e b e r s i c h t

$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$	Alkohol	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{OH}$	Essigsäure
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O Na}$	Natriumäthylat	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{O Na}$	Natriumacetat
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)$	} Aethyläther	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{O} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)$	Essigsäureäthylester
oder $\text{C}_2\text{H}_5 > \text{O}$		$\text{C}_2\text{H}_3\text{O} > \text{O}$	Essigsäureanhydrid
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Cl}$	Aethylchlorid	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{Cl}$	Acetylchlorid
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SH}$	Mercaptan	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{SH}$	Thioessigsäure
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$	Aethylamin	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{NH}_2$	Acetamid

Diese Derivate entstehen nach theilweise vollkommen analogen Bildungsweisen wie die entsprechenden Alkoholabkömmlinge, sind aber von ihnen charakteristisch verschieden durch ihre geringere Beständigkeit gegen verseifende Mittel (s. u.).

Eine weitere Anzahl von Derivaten: *Amid-* und *Imidchloride*, *Thiamide* und *Imidothioverbindungen*, sowie *Amidine* sind den Säuren eigenthümlich:

$\text{CH}_3-\text{CCl}_2-\text{NHR}$	Amid- } chloride	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{NH})\text{OH}$	Imidoverbndgn.
$\text{CH}_3-\text{CCl}=\text{NR}$		$\text{CH}_3-\text{C}(\text{NH})\text{SR}$	Imidothioverbndgn.
$\text{CH}_3-\text{CS}-\text{NH}_2$	Thiamide	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2)$	Amidine

(R bedeutet ein Alkoholradical oder z. B. die analoge Gruppe C_6H_5 , Phenyl [s. arom. Vbdgn.]).

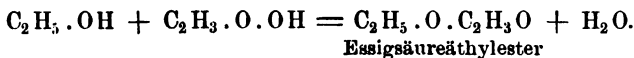
Auch sie sind alle durch leichte Verseifbarkeit charakterisirt.

A. Ester der Fettsäuren.

Durch Ersetzung des typischen Wasserstoffs gegen ein Alkoholradical leiten sich von den Fettsäuren Ester ab, die in ihren Eigenschaften den Estern der Mineralsäuren vollkommen analog sind und auch nach analogen Methoden entstehen.

Da sie den Salzen der Säuren entsprechen, so werden sie oft analog bezeichnet, z. B. Essigsäureäthylester = „Aethylacetat“.

Bildungsweisen. 1) Durch *directe* Einwirkung der Säure auf den Alkohol:

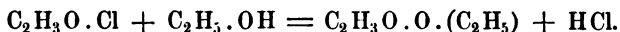


Nur wenige Säuren setzen sich mit Alkohol ohne Weiteres im Sinne dieser Gleichung in beträchtlichem Maasse um, analog dem für die Mineralsäuren Seite 106 Dargelegten.

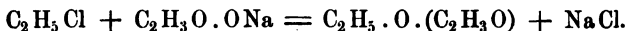
Zur **Darstellung** der Ester hat man daher dafür Sorge zu tragen, dass eine Rückwärtsverseifung schon gebildeten Esters verhindert wird, was durch die S. 106 angegebenen Verfahren erreicht wird. Besonders gebräuchlich ist die Methode der Esterificirung durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in das Gemisch von Säure und Alkohol. Desgleichen erhält man Ester direct aus den Säurenitrilen durch Einleiten von Salzsäure in deren erwärmte alkoholische Lösung.

Die Grenze der Esterbildung entspricht dem *Guldberg-Waage'schen* Gesetz der Massenwirkung (*Berthelot, Menshutkin*).

2) Durch Einwirkung der *Säurechloride* auf die *Alkohole* oder deren Natriumverbindungen (vergl. S. 106):



3) Durch Einwirkung der *Halogenalkyle* auf die *Salze* der Säuren (vergl. S. 106):



Desgleichen erhält man Ester durch Erhitzen der fettsauren Salze mit alkylschwefelsauren Salzen.

Eigenschaften. Die Ester der einbasischen Fettsäuren sind meist unzersetzt flüchtige, neutrale Flüssigkeiten, welche nur bei geringer Kohlenstoffatomzahl in Wasser löslich sind

(Essigäther 1 : 14). Durch Erhitzen, meist Ueberhitzen, mit *Wasser* wie durch *Kochen mit Alkalien* oder *Säuren* werden die Ester wieder in ihre Componenten *verseift*.

Häufig genügt zur Verseifung Vermischen des Esters mit alkoholischem Alkali oder längeres Stehen desselben mit Wasser.

Die Säureester sind sehr reactionsfähige Körper, indem sie leicht die Gruppe (OR) gegen eine andere Gruppe austauschen; so geben sie beispielsweise mit Ammoniak die Säureamide (S. 184). Phosphorpentachlorid spaltet in die Chloride des Alkohols und der Säure, indem der Hydroxylsauerstoff gegen zwei Atome Chlor ausgetauscht wird.

Viele Ester werden wegen ihres angenehmen Aromas als Fruchtäther, Fruchtessenzen fabrikmässig dargestellt.

Natriummethylat vermag sich an Säureester zu addiren unter Bildung unbeständiger Producte: $R-C \begin{matrix} \text{ONa} \\ \text{OCH}_3 \\ \text{OR} \end{matrix}$ (B. 20, 646).

Ameisensäureäthylester, $H.CO.O C_2 H_5$. Siedepunkt 55° . Dient zur Fabrikation von künstlichem Rum oder Arrak.

Essigsäureäthylester, $C_2 H_3 O.O C_2 H_5$ (Essigäther), Siedepunkt 75° , wird als Medicament innerlich verwendet.

Essigsäureamylester, $C_2 H_3 O.O C_5 H_{11}$, Siedepunkt 148° . Seine alkoholische Lösung bildet den Birnenäther.

Buttersäureäthylester bildet den Ananasäther.

Isovaleriansäureisoamylester, Siedepunkt 196° , findet als Aepfelöl, Aepfeläther, Verwendung.

Palmitinsäurecetyler, $C_{16} H_{31} O_2 (C_{16} H_{33})$, **Cerotinsäureceryler**, $C_{27} H_{53} O_2 (C_{27} H_{55})$, und **Palmitinsäuremelissylester**, $C_{16} H_{31} O_2 . (C_{30} H_{61})$: s. Wachsarten (S. 168).

Monochloressigsäureäthylester, $CH_2 Cl-CO_2 (C_2 H_5)$, Siedepunkt 145° .

Werden die Ester der hochmolecularen Säuren nicht im Vacuum, sondern bei gewöhnlichem Druck destillirt, so zerfallen sie in Olefine (s. S. 56) und Fettsäuren.

Isomerien. *Alle Ester* der verschiedenen einwerthigen gesättigten Alkohole und Säuren, falls nur ihre Kohlenstoffatome eine *gleiche* Summe ergeben, sind *isomer*. Z. B. ist Buttersäuremethylester isomer sowohl mit Propionsäureäthylester, als auch mit Essigsäurepropyl- und Ameisensäurebutylester. Ausserdem

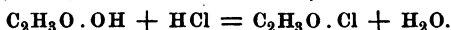
sind *alle Ester isomer* mit den *einbasischen Säuren*, welche gleich viele Kohlenstoffatome enthalten; z. B. die obigen Ester isomer mit der Valeriansäure (Metamerie, s. S. 100).

Weitere Isomerien kommen hinzu, wenn das eine Mal der Alkohol, das andere Mal die Säure ungesättigt ist; z. B. sind isomer Allylpropionat und Propylacrylat.

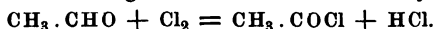
B. Chloride der Säureradicale.

Unter den Halogenverbindungen der Säureradicale sind diejenigen des Chlors, „Säurechloride“ oder „-chloranhydride“, die wichtigsten.

Bildung. 1) Aus der Säure und Chlorwasserstoff mittelst Phosphorsäureanhydrid (nur theoretisch wichtig):



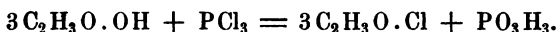
2) Durch Einwirkung von Chlor auf die Aldehyde (desgl.):



3) Durch Einwirkung der Chloride des Phosphors auf Säuren oder ihre Salze:



Man trennt das Säurechlorid vom gebildeten Phosphoroxychlorid durch fractionirte Destillation. Bei der Essigsäure verwendet man zweckmässig Phosphortrichlorid, welches man mit der freien Säure auf dem Wasserbade erwärmt:

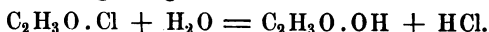


Man kann auch Phosphoroxychlorid auf die Alkalisalze der Säuren einwirken lassen; bei Ueberschuss der letzteren entstehen Säureanhydride (S. 182).

4) Einige Säurebromide entstehen aus Bromderivaten der Olefine durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft; z. B. $\text{CBr}_2 = \text{CH}_2$ liefert Bromacetylbromid, $\text{CH}_2\text{Br}-\text{COBr}$.

5) Aus COCl_2 (Phosgen) und Zinkalkyl (s. S. 155).

Eigenschaften. Stechend riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeiten, welche unzersetzt destillirbar sind und sich mit Wasser, meist schon bei gewöhnlicher Temperatur, rückwärts zersetzen in die zugehörige Säure und Salzsäure:



Mit Alkohol und Alkoholaten setzen sie sich um zu Estern (s. S. 178), mit den Salzen der Säuren zu Anhydriden, mit Ammo-

niak zu Amiden. Durch Natriumamalgam werden sie zu Aldehyden und Alkoholen reducirt. Mit Zinkalkyl geben sie je nach den Versuchsbedingungen Ketone oder tertiäre Alkohole.

Durch Behandeln mit Cyansilber entstehen die *Cyanide der Säureradicale* (z. B. aus Acetylchlorid das **Acetylcyanid**, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CN}$), welche für die Synthese von Ketonensäuren (siehe diese) Wichtigkeit haben, indem sie durch concentrirte Salzsäure wie die Cyanide der Alkoholradicale unter Umwandlung von $-\text{CN}$ in $-\text{CO} \cdot \text{OH}$ verseift werden. Verdünnte Salzsäure hingegen spaltet wieder in die ursprüngliche Säure und Cyanwasserstoff.

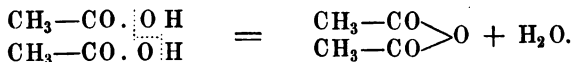
Acetylchlorid, $\text{CH}_3 \cdot \text{COCl}$, ist eine leicht bewegliche, farblose, stechend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 55° und dem Specif. Gew. 1,13 bei 0° . Setzt sich mit Wasser energisch, unter Aufkochen, um, desgleichen unter explosionsartigen Erscheinungen mit starkem Ammoniak. Ist ein ausserordentlich wichtiges Reagens, indem es zur Ueberführung von Alkoholen und primären und secundären Aminen in ihre Essigsäurederivate dient, und so häufig über den chemischen Charakter einer zu untersuchenden Substanz Aufschluss giebt (s. S. 121).

Die dem Acetylchlorid homologen Verbindungen **Propionylchlorid**, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$, **Butyrylchlorid**, $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{COCl}$, **Isovalerylchlorid**, $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{COCl}$, **Palmitylchlorid**, $\text{C}_{15}\text{H}_{31} \cdot \text{COCl}$, u. a. existiren, desgleichen z. B. **Acetylbromid** (Siedepunkt 81°) und **Acetyljodid**. Hingegen ist das Chlorid der Ameisensäure ($\text{H} \cdot \text{COCl}$) unbekannt, da es bei den Versuchen zur Darstellung sofort in Kohlenoxyd und Salzsäure zerfällt.

Chloride substituirtter Säuren sind **Monochloracetylchlorid**, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COCl}$ (S.-P. 106⁰), und **Lactylchlorid**, $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{COCl}$.

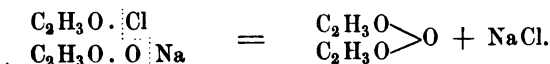
C. Säureanhydride.

Den einbasischen fetten Säuren entsprechen Anhydride, welche sich aus zwei Molecülen durch Abspaltung eines Molecüls Wasser ableiten, z. B.:



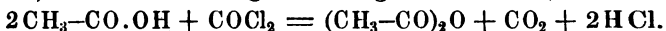
Sie können auch aufgefasst werden als Oxyde der Säureradicale, z. B. $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O} = \text{Acetyloxyd}$.

Darstellung. 1) Sie entstehen aus den Säuren meist nicht durch directe Wasserentziehung, wohl aber z. B. durch Einwirkung der Säurechloride auf die Alkalisalze der Säuren:

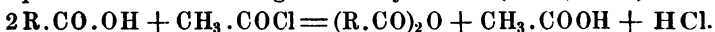


1^a) Durch directe Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die Alkalisalze der Säuren, wobei zunächst Säurechloride entstehen (s. S. 180).

2) Durch Einwirkung von Phosgen auf Säuren (B. 17, 1286):



2^a) Die Anhydride höherer Säuren entstehen aus letzteren bequem durch Behandlung mit Acetylchlorid (B. 10, 1881):



Eigenschaften. Die Säureanhydride sind Flüssigkeiten, oder, falls hochmolecular, feste Körper von neutraler Reaction, die in Alkohol und Aether löslich sind. Sie sind in Wasser unlöslich und zersetzen sich damit allmähig zu Säurehydraten. Beim Erwärmen mit Alkohol entstehen die Säureester, bei Einwirkung von Ammoniak die Amide. Mit Chlorwasserstoffgas geben sie Säurechlorid und freie Säure:



Essigsäureanhydrid, $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}$, ist eine bewegliche, stechend riechende, bei 137° siedende Flüssigkeit vom specif. Gew. 1,073 bei 20°. Es ist wie Acetylchlorid ein sehr wichtiges Reagens, indem es Alkohole sowie primäre und secundäre Ammoniakderivate in Acetylverbindungen überführt.

Auch **gemischte Anhydride** sind bekannt, welche zwei verschiedene Säureradicalen enthalten (*Gerhardt, Williamson*), z. B. $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{C}_5\text{H}_9\text{O} \end{array} \text{O}$. Sie zerfallen bei der Destillation in zwei einfache Anhydride.

Desgleichen kennt man **Hyperoxyde** der Säureradicalen, z. B. **Acetylhyperoxyd**, $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}_2$, eine dicke, in Wasser unlösliche, stark oxydirend wirkende, beim Erwärmen explodirende Flüssigkeit, welche aus Essigsäureanhydrid durch Baryumsuperoxyd entsteht.

D. Thiosäuren und Thioanhydride.

Wie bei den Alkoholen und ihren Aethern ist auch bei den Säuren und ihren Anhydriden Sauerstoff ersetzbar gegen Schwefel. Es sind so theoretisch möglich: 1) Thiosäuren, z. B. Thiacet-säure, $\text{CH}_3\text{.CO.SH}$, und Isomere derselben, z. B. $\text{CH}_3\text{.CS.OH}$

(seither unbekannt); 2) Thioanhydride, z. B. Acetylsulfid, $(C_2H_3O)_2S$; 3) Dithiosäuren, z. B. $CH_3.CS.SH$ (seither nur in der aromatischen Reihe bekannt).

Die **Thiacetsäure**, *Thioessigsäure*, $C_2H_3O.SH$, ist eine farblose, unter 100° siedende Flüssigkeit, welche nach Essigsäure und Schwefelwasserstoff riecht und mit Wasser sich leicht in diese beiden Componenten zerlegt. Sie entsteht aus Essigsäure durch Phosphorpentasulfid. Die anderen Thioverbindungen sind gleichfalls leicht in analoger Weise verseifbar.

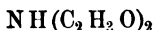
Auch Ester der Thiacetsäure sind bekannt, z. B. **Thiacetsäureäthylester**, $CH_3.CO.S.C_2H_5$, welcher aus Acetylchlorid und Natrium-mercaptid entsteht; es sind unzersetzt destillirende Flüssigkeiten, die leicht wieder zu Säure und Mercaptan verseift werden.

E. Säureamide.

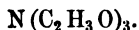
Durch Ersetzung des Wasserstoffs im Ammoniak gegen Säureradicale, d. i. Ersetzung des Säurehydroxyls gegen Amid etc., entstehen die *Amide*, und zwar *primäre*, *secundäre* und *tertiäre* Amide, je nach der Anzahl der vertretenen Wasserstoffatome:



Acetamid



Diacetamid



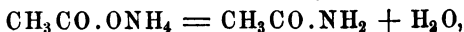
Triacetamid

Die wichtigsten unter diesen, die primären Amide, sind meist feste, krystallinische Körper, die in Wasser anfänglich löslich, bei höherem Kohlenstoffatomgehalte unlöslich, aber in Alkohol und Aether löslich sind. Sie destilliren unzersetzt, nöthigenfalls im Vacuum. *Von den Aminen sind sie charakteristisch unterschieden durch ihre leichte Verseifbarkeit.* Sie zerfallen beim Ueberhitzen mit Wasser, wie beim Kochen mit Alkalien oder Säuren in ihre Componenten: Säure und Ammoniak.

Alkylierte Säureamide sind Verbindungen, welche sich vom Ammoniak durch gleichzeitigen Eintritt von Alkohol- und Säureradicalen ableiten, z. B. Aethylacetamid = $C_2H_3O.NH(C_2H_5)$, Dimethylacetamid, $(CH_3)_2N.(C_2H_3O)$.

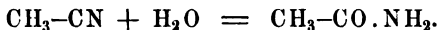
Solche Verbindungen sind als Säureabkömmlinge der Amine aufzufassen; z. B. ist das Aethylacetamid gleich Acetyläthylamin, $C_2H_5.NH(C_2H_3O)$.

Bildungsweisen. 1) Durch trockene Destillation der Ammoniaksalze der Fettsäuren, z. B.:



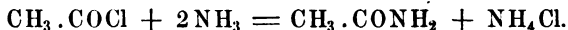
besser durch Erhitzen derselben in geschlossenen Gefässen auf 230° (Hofmann, B. 15, 977).

2) Aus den Cyaniden der um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkoholradicale durch Addition von Wasser:



Diese Wasseraufnahme wird häufig durch Lösen des Nitrils in concentrirter Schwefelsäure, oder Eisessig und concentrirter Schwefelsäure, oder Schütteln mit concentrirter Salzsäure in der Kälte erreicht; auch durch Wasserstoffsuperoxyd.

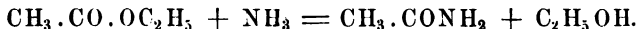
3) Durch Einwirkung der Säurechloride auf (wässeriges) Ammoniak oder festes Ammoncarbonat:



3a) In analoger Weise durch Verwendung der Säureanhydride:



4) Durch Erhitzen der Säureester mit Ammoniak, zuweilen schon beim Schütteln in der Kälte:

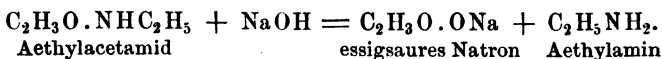


5) Die secundären und tertiären Amine entstehen durch Erhitzen der Säuren resp. Säureanhydride mit ihren Nitrilen.

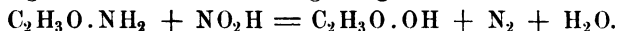
Verhalten. 1) Die Säureamide sind, obschon Derivate des Ammoniaks, kaum basisch; der stark positive Charakter der Ammoniakwasserstoffatome ist also durch den Eintritt des negativen Säureradicals aufgehoben. Immerhin vermögen die primären Amide noch mit einigen Säuren additionelle Verbindungen zu bilden, z. B. das Acetamid die Verbindung $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O.NH}_2)_2\text{HCl}$, „salzsaures Acetamid“, welche indessen unbeständig sind und meist schon durch Wasser zerlegt werden. Andererseits kann der Wasserstoff der Amidgruppe gegen einzelne Metalle, zumal Quecksilber, ersetzt werden. In den entstehenden Verbindungen, z. B. $(\text{CH}_3.\text{CONH})_2\text{Hg}$, Quecksilberacetamid, spielen sie daher die Rolle von schwachen Säuren.

2) Die Amide sind *leicht verseifbar* (s. S. 183).

Enthalten dieselben gleichzeitig Alkoholradicale, so wird bei der Verseifung nur das Säureradical abgespalten, dem entsprechend, dass die Aminbasen nicht verseifbar sind:



3) Salpetrige Säure führt die primären Amide unter Bildung von Stickstoff in die zugehörigen Säuren über:

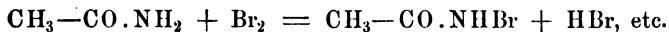


Diese Reaction ist ganz allgemein und entspricht der Einwirkung von salpetriger Säure auf die primären Amine.

4) Beim Erhitzen der primären Amide mit Phosphorsäureanhydrid entstehen die Cyanide der Alkoholradicale (s. S. 114).

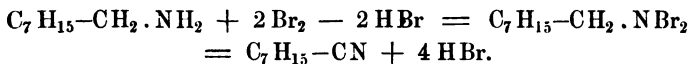
Auch durch Erhitzen mit Phosphorpentasulfid oder -chlorid werden die primären Amide in Nitrile übergeführt (s. S. 187 u. 186).

5) Lässt man auf primäre Amide Brom bei Gegenwart von Alkali einwirken, so wird zunächst der Amidwasserstoff gegen Halogen ausgetauscht unter Bildung von z. B. $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{NHBr}$, Acetbromamid, und $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{NBr}_2$:



Diese liefern mit weiterem Amid und Alkali, bei anderen Mengenverhältnissen direct, eigenthümliche Harnstoffderivate, z. B. Methylacetylharnstoff, $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH}.\text{COCH}_3 \\ \text{NH}.\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, welche durch

weiteres Alkali in für die Harnstoffe normaler Weise unter Bildung von *Aminen* (hier $\text{CH}_3.\text{NH}_2$), welche ein Atom Kohlenstoff weniger enthalten als das Ausgangsmaterial, gespalten werden. Es sind so die Amine von C_1 bis C_3 sehr schön darstellbar. Bei höhermolecularen Verbindungen tritt indess diese Bildung von Amin in den Hintergrund, indem statt derselben durch weitere Bromeinwirkung (s. u.) ein *Nitril* entsteht. Solche Nitrile C_n kann man, falls $n > 5$, auch aus den Aminen direct durch Brom und Alkali erhalten, z. B. nach der Gleichung:



Hierin liegt eine Umkehrung der *Mendius'schen* Reaction (S. 120, sub 4; vergl. *Hofmann*, B. 15, 407, 752; 17, 1407, 1920; 18, 2737).

Da diese Nitrile durch Verseifung in diejenigen Säuren übergehen, die ein Atom Kohlenstoff weniger enthalten als die verwendeten Säureamide, so ist durch obige Reaction ein successiver Abbau der höheren Säuren ermöglicht (S. 157 u. 150).

Derselbe ist bei den normalen Säuren C_{14} bis C_1 ausgeführt worden und ist ein weiterer Beweis für deren normale Constitution.

Formamid, $\text{HCO} \cdot \text{NH}_2$, ist eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit, die gegen 200° unter theilweiser Zersetzung siedet und bei raschem Erhitzen in Kohlenoxyd und Ammoniak zerfällt. Liefert mit Phosphorpentoxyd Cyanwasserstoffsäure.

Acetamid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{NH}_2$, bildet lange, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln. Schmelzpunkt 82° , Siedepunkt 222° .

Acetbromamid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{NHBr}$. Weisse, rechtwinklige Tafeln. Die hohen Siedepunkte der Amide sind bemerkenswerth; sie stehen in auffallendem Gegensatze zu den niedrigen Siedepunkten der gleich viele Kohlenstoffatome enthaltenden Amine.

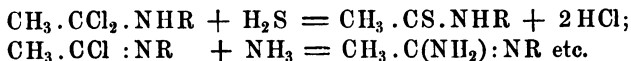
Ueber **Isomere der Amide** s. S. 188.

F. Amidchloride und Imidchloride.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf primäre Amide entstehen durch Austausch von Sauerstoff gegen Chlor zunächst die sogenannten *Amidchloride*, z. B. $\text{CH}_3\text{—CCl}_2 \cdot \text{NH}_2$, Acetamidchlorid: äusserst leicht zersetzliche Verbindungen, welche mit Wasser wieder rückwärts zerfallen in Amid und Salzsäure, und sehr leicht Salzsäure verlieren unter Bildung von *Imidchloriden*, z. B. $\text{CH}_3\text{—CCl} : \text{NH}$, Acetimidchlorid. Auch diese Imidchloride sind in der Regel sehr leicht zersetzbar und regeneriren mit Wasser wieder die Säureamide und Salzsäure. Durch Erhitzen zerfallen sie in Nitril und Salzsäure.

Auch die alkylirten Amide (S. 183) bilden Amidchloride: z. B. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ giebt $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, Aethylacetamidchlorid; $\text{CH}_3\text{—CO} \cdot \text{NR}_2$ giebt $\text{CH}_3\text{—CCl}_2 \cdot \text{NR}_2$; wenn in diesen noch Amidwasserstoff enthalten ist, gehen sie leicht in Imidchloride, z. B. $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl} = \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, Aethylacetimidchlorid, über.

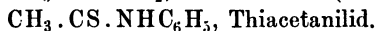
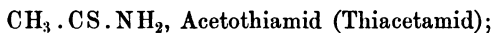
Das Chlor in diesen Verbindungen ist sehr reactionsfähig; es kann durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff, wie von Ammoniak oder Aminen ausgetauscht werden gegen Schwefel oder einen Ammoniak- (Amin-) -rest unter Bildung von *Thi- amiden* und *Amidinen*, z. B.:



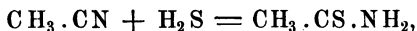
Die meisten der bekannten Amid- und Imidchloride (*O. Wallach* 1875) enthalten aromatische Radicale, R z. B. = C_6H_5 , Phenyl. Das Gleiche gilt auch von den folgenden Körperclassen.

G. Thiamide und Imidothioäther.

Thiamide sind Verbindungen, welche sich von den Amidinen durch Austausch des Sauerstoffs gegen Schwefel ableiten, z. B.:



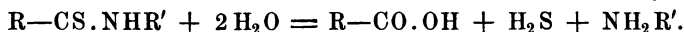
Es sind meist schön krystallisirende Verbindungen. Sie entstehen durch Addition von Schwefelwasserstoff zu den Nitrilen:



desgleichen durch Behandeln der Säureamide mit Phosphorpentasulfid, welches den Sauerstoff gegen Schwefel ersetzt, ferner aus den Amid- etc. -chloriden (s. o.) durch Schwefelwasserstoff, sodann durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff auf die Amidine.

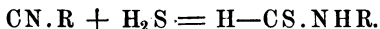
Es giebt wieder sowohl einfache wie alkylierte Thiamide.

Beim Erhitzen zerfallen die Thiamide $\text{R}-\text{CS} \cdot \text{NH}_2$ unter Bildung von Nitril und Schwefelwasserstoff. Durch Alkalien etc. werden alle Thiamide leicht verseift unter Bildung der zugehörigen Säure, Ammoniak (Amin) und Schwefelwasserstoff:

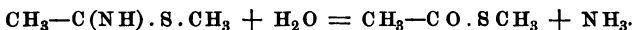


Sie haben einen etwas mehr säureähnlichen Charakter als die Amide, so dass sie vielfach in Alkali löslich sind und Metall-derivate liefern.

Die alkylierten Thiamide der Ameisensäure entstehen auch durch Addition von Schwefelwasserstoff an die Isonitrile:

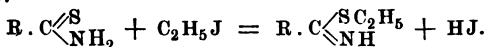


Von einer dem Acetothiamid isomeren Verbindung $\text{CH}_3-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{S} \text{ H} \\ \diagup \text{NH} \end{smallmatrix}$, welche man Acetimidthiohydrat oder Isothiacetamid nennen könnte, die aber in freiem Zustande nicht bekannt ist, leiten sich eine Reihe von Verbindungen, die *Imidothioäther*, durch Ersetzung des Sulphydrylwasserstoffatoms (und auch des Imidwasserstoffs) gegen Alkoholradicale ab, z. B. $\text{CH}_3-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{S} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \text{NH} \end{smallmatrix}$, Acetimidothiomethyl; $\text{CH}_3-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{S} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, Methylisothioacetanilid. Sie zerfallen durch Salzsäure unter Bildung von Estern der Thioessigsäure:



Diese Imidothioäther entstehen durch Einwirkung von Mercaptanen auf Nitrile bei Gegenwart gasförmiger Salzsäure (*Pinner*),

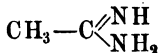
und aus den Thiamiden durch Einwirkung von Alkyljodid (*Wallach, Bernthsen*):



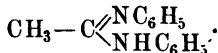
Auch sauerstoffhaltige Verbindungen, welche diesen Imidothioäthern correspondiren, die *Imidoäther*, $R-C \begin{smallmatrix} \diagup NH \\ \diagdown OR \end{smallmatrix}$, sind bekannt (*Pinner*), und den Säureamiden isomer. Sie leiten sich ab von den Imidohydraten der Säuren, z. B. von $CH_3-C \begin{smallmatrix} \diagup NH \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$ (Acetimidohydrat), hypothetischen, in freier Form nicht bekannten Substanzen, welche die Isomeren der einfachen Amide sind. Die Imidoäther entstehen durch Vereinigung eines Nitriles mit einem Alkohol unter dem Einfluss gasförmiger Salzsäure, und sind zum Theil unzersetzt siedende Flüssigkeiten, zum Theil aber nur in Form von Salzen bekannt.

H. Amidine.

Amidine oder Amimide sind Substanzen, welche sich aus den Säureamiden, $R-CO \cdot NH_2$, $R-CO \cdot NHR'$ und $R-CO \cdot NR'_2$, durch Austausch von Sauerstoff gegen den Imidrest NH [auch $(NR)''$] ableiten:



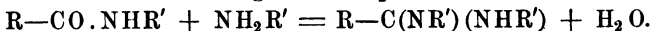
Acetamidin (Aethenylamidin)



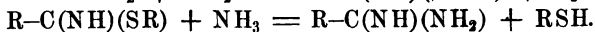
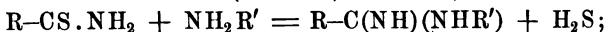
Aethenyldiphenylamidin

Die Amidine sind wohl charakterisirte, zum Theil krystallisirte Basen, die oft beständige Salze bilden. Jedoch unterscheiden sie sich von den Aminen durch die allen Säurederivaten eigene leichte Verseifbarkeit.

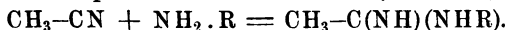
Bildung. 1) Aus den Säureamiden durch Erhitzen mit Aminen unter Vermittlung von Phosphortrichlorid (*Hofmann*):



2) Aus den Imidchloriden (s. S. 186), Thiamiden und Isothiamiden durch Behandeln mit Ammoniak oder primären oder secundären Aminen (*Wallach; Bernthsen*), z. B.:



3) Aus den Nitrilen durch Erhitzen mit salzsaurem Amin, falls dies primär oder secundär ist (*Bernthsen*):



Aromatische Amine reagiren leicht, Chlorammonium nicht.

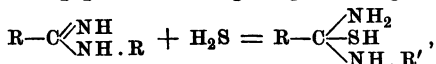
4) Aus Imidoäthern durch Aminbasen oder Ammoniak.

Verhalten. 1) Sie zerfallen beim Kochen mit Säuren oder Alkalien in Ammoniak, resp. Amin und Säure (s. o.); beim Kochen mit Wasser in Säureamid und Ammoniak resp. Amin.

2) In trockener Form spalten sie sich beim Erhitzen leicht in Ammoniak (Amin) und Säurenitril, so lange das Imidwasserstoffatom noch nicht gegen Alkoholradical ersetzt ist.

3) Durch Erhitzen mit Schwefelwasserstoff entstehen Thiamide.

Der Zersetzung geht eine Anlagerung des Reagens voraus:



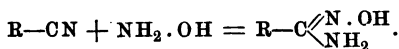
worauf das entstehende Additionsproduct in zweierlei Richtungen zerfällt, nämlich 1) in $R-CS.NH_2$ und NH_2R' und 2) in $R-CS.NHR'$ und NH_3 . Aehnliche vorübergehende Anlagerungen hat man bei vielen verwandten Reactionen, z. B. auch bei der Umsetzung der Imidchloride zu Säureamiden anzunehmen.

4) Mit Schwefelkohlenstoff liefern die Amidine gleichfalls Thiamide, und nebenher entsteht Rhodanwasserstoff oder ein Senföl (s. d.).

Die meisten dargestellten Thiamide gehören der aromatischen Reihe an. Siehe Ann. 184, 129; 192, 1; B. 12, 1061.

Amidoxime.

Als Amidoxime werden Verbindungen bezeichnet, welche aus Nitrilen durch Addition von Hydroxylamin entstehen und nach dieser Bildungsweise und nach ihren Eigenschaften als Amidine erscheinen, in welchen ein Amid-(Imid-)Wasserstoffatom gegen Hydroxyl ersetzt ist:



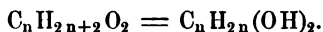
Hierhin gehört das **Isuret**, *Methenylamidoxim*, $H-C \begin{array}{l} \diagup N.OH \\ \diagdown NH_2 \end{array}$, ein Isomeres des Harnstoffs, welches aus Blausäure und Hydroxylamin entsteht; ferner das **Aethenylamidoxim**, $CH_3-C(N.OH)(NH_2)$. Mit ihnen verwandt sind die *Hydroxamsäuren*, z. B. **Benzhydroxamsäure**, $R-C \begin{array}{l} \diagup N.OH \\ \diagdown OH \end{array}$, u. a. ($R = C_6H_5$).

Man vergl. *Tiemann*, B. 17, 129, 1685 ff.; *Lossen*, B. 17, 1587.

Die Hydroxamsäuren weisen interessante Isomeriefälle auf. (*Lossen*, A. 252, 170; vergl. a. A. 161, 347; 175, 271; 186, 1.)

VIII. Mehrwerthige Alkohole.

A. Zweiwerthige Alkohole oder Glycole.



Die zweiwerthigen Alkohole unterscheiden sich von den einwerthigen in derselben Weise, wie die zweiwerthigen Basen von den einwerthigen. So wie eine zweiwerthige Base mit einer einbasischen Säure neutrale und basische Salze zu bilden vermag, während eine einwerthige Base damit nur ein Salz, das neutrale, giebt, so liefern die zweiwerthigen Alkohole mit einer einbasischen Säure auch zwei Reihen von Estern, desgleichen mit Ammoniak zwei Arten von Aminen etc. Von diesen Verbindungen correspondiren die einen den neutralen Salzen und haben *völlig* den *Charakter eines Esters, Amins etc.*, während die anderen *ausserdem noch Alkoholcharakter* besitzen und in ihrer Zusammensetzung den basischen Salzen entsprechen (die noch Basencharakter besitzen):

	$\begin{matrix} OH \\ Pb \\ OH \end{matrix}$	$\begin{matrix} OH \\ Pb \\ Cl \end{matrix}$	$\begin{matrix} Cl \\ Pb \\ Cl \end{matrix}$
	Bleihydroxyd	Basisches Chlorblei	Neutrales Chlorblei
		$\begin{matrix} OH \\ C_2 H_4 \\ Cl \end{matrix}$	$\begin{matrix} Cl \\ C_2 H_4 \\ Cl \end{matrix}$
		Glycolchlorhydrin	Glycoldichlorhydrin
$\begin{matrix} OH \\ C_2 H_4 \\ OH \end{matrix}$	{	$\begin{matrix} OH \\ C_2 H_4 \\ O \cdot C_2 H_3 O \end{matrix}$	$\begin{matrix} O \cdot C_2 H_3 O \\ C_2 H_4 \\ O \cdot C_2 H_3 O \end{matrix}$
Glycol		Glycolmonoacetat	Glycoldiacetat
		$\begin{matrix} OH \\ C_2 H_4 \\ NH_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} NH_2 \\ C_2 H_4 \\ NH_2 \end{matrix}$
		Oxäthylamin	Aethylendiamin

Die vorliegenden Verbindungen sind also Alkohole wie die einwerthigen und vermögen wie diese alle Arten von Alkoholderivaten (Aether, Thioverbindungen, Ester, Amine etc.) zu erzeugen. Aber wenn z. B. die Bildung eines Esters mit einem Molecül einer einbasischen Säure vor sich gegangen ist, etwa unter Erzeugung obigen Glycolmonoacetates, so fungirt derselbe noch als einwerthiger Alkohol, vermag also z. B. noch mit einem zweiten Molecül Säure neuerdings einen Ester zu bilden: man nennt ihn daher einen *Esteralkohol*.

Es ist nicht nothwendig, dass die beiden an Stelle von Wasserstoff oder Hydroxyl eintretenden Gruppen gleicher Natur

sind. So existirt z. B. das gemischte Derivat $C_2H_4 \begin{matrix} \swarrow NH_2 \\ \searrow SO_3H \end{matrix}$, welches gleichzeitig den Charakter eines Amins und einer Sulfosäure besitzt (s. u.).

Im Allgemeinen besitzen derartige gemischte Verbindungen die vereinigten Partialcharaktere der entsprechenden einfacheren Verbindungen.

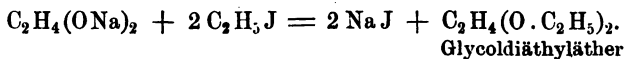
Die Glycole sind dicke, süsslich schmeckende Flüssigkeiten, seltener krystallisirt, in Wasser und Alkohol leicht löslich, meist damit mischbar, in Aether hingegen schwer löslich. Ihr Siedepunkt liegt beträchtlich, z. B. über 100° , höher als jener der entsprechenden einwerthigen Alkohole (wie auch die einwerthigen Alkohole einen bedeutend höheren Siedepunkt haben, als die zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe).

Constitution. Sind die einwerthigen Alkohole durch die Anwesenheit eines an einen Kohlenwasserstoffrest gebundenen Hydroxyls charakterisirt, so hat man in den zweiwerthigen Alkoholen zwei solche Hydroxyle anzunehmen. So wie man die einwerthigen Alkohole als Oxykohlenwasserstoffe auffassen kann, kann man die zweiwerthigen Alkohole als Dioxykohlenwasserstoffe betrachten, d. h. sie von den Kohlenwasserstoffen durch zweimaligen Eintritt von Hydroxyl statt Wasserstoff ableiten.

Glycole, in welchen zwei Hydroxyle an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, sind nicht existenzfähig (s. S. 137 und 145) und nur in Derivaten bekannt. Alle Glycole enthalten ihre Hydroxyle an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden. Das Glycol hat also die Constitution $CH_2(OH)-CH_2(OH)$. Dies lässt sich direct beweisen durch Ueberführung des Glycols mittelst Salzsäure in das Glycolchlorhydrin, $CH_2Cl-CH_2.OH$ (s. S. 194), und Oxydation des letzteren zu Monochloressigsäure, $CH_2Cl-CO.OH$. In letzterer befinden sich Chlor und Hydroxyl an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen; dasselbe gilt daher für das Glycolchlorhydrin, und somit für die beiden Hydroxyle des Glycols (vergl. S. 74).

Man unterscheidet die einwerthigen Alkohole als primäre, secundäre und tertiäre. Demgemäss können die Glycole entweder sein diprimär, wenn sie die Gruppe CH_2OH zweimal enthalten, z. B. Glycol selbst, oder primär-secundär, wenn sie einmal die Gruppe $CH_2.OH$ der primären Alkohole und ein-

2) Durch Behandeln der letzteren Verbindungen mit Jodalkyl kann das Metall gegen neue Alkoholradicale ausgetauscht werden, unter Bildung von *Aethern* des *Glycols*:



Diese Aether sind wie die Aether der einwerthigen Alkohole beständig gegen verseifende Mittel.

3) Durch Säuren entstehen *Ester*, und zwar entweder neutrale Ester oder Esteralkohole (s. S. 190).

Man bezeichnet die Halogenwasserstoffester der Glycole als Chlor-, Brom-, Jodhydrine, z. B. Glycolchlorhydrin, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}(\text{OH})$, Glycoldichlorhydrin, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, etc. Die durch Halogenwasserstoff entstehenden Esteralkohole, z. B. Aethylenchlorhydrin, können auch betrachtet werden als die *Monosubstitutionsproducte* der einwerthigen *Alkohole*, welche direct nicht darstellbar sind; z. B. $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}(\text{OH}) = \text{Monochloräthylalkohol}$; desgleichen sind die neutralen Halogenwasserstoffester, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ etc. nichts Anderes als *Disubstitutionsproducte* der Paraffine.

4) Die Chlor-, Brom- und Jodhydrine bilden, wie die Chloride etc. einwerthiger Alkohole, die Brücke zur Darstellung der meisten übrigen Glycolderivate; so geben sie mit Kaliumsulfhydrat *schwefelhaltige* Glycole, mit Ammoniak *Amine* der Glycole, mit saurem schwefligsaurem Natron *Sulfosäuren* derselben u. s. w. (s. u.).

5) Durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Aethylenmonochlorhydrin mittelst Alkali resultirt ein *inneres Anhydrid*

(innerer Aether) des Glycols, das Aethylenoxyd, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} > \text{O}$

(s. S. 195), von dem auch Homologe dargestellt sind.

6) Durch Wasserabspaltung entstehen aus den Glycolen häufig Aldehyde oder Ketone; so verwandelt sich Aethylen glycol beim Erwärmen mit Chlorzink oder mit Wasser auf 230° in Aldehyd. Diese Reaction erklärt man durch Annahme einer intermediären Bildung von ungesättigten Alkoholen, z. B. $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OH})$ (S. 94), welche sich dann in das isomere Aldehyd oder Keton umlagern.

7) Oxydationsproducte der Glycole s. o. und S. 206.

Methylen- und Aethylidenglycol: siehe Aldehyde.

Aethylen glycol, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ (Wurtz, A. 100, 110), wird aus Aethylenbromid mittelst Kaliumacetat in alkoholischer (De-

mole) oder Kaliumcarbonat in wässeriger Lösung (A. 192, 250) dargestellt (s. o.). Eigenschaften s. o. Seine Formel ist durch die Dampfdichtebestimmung bestätigt worden. Oxydationsmittel führen in Glycolsäure und Oxalsäure über.

Propylenglycole, $C_3H_6(OH)_2$, sind in zwei isomeren Formen bekannt.

a) **Trimethylenglycol**, *β -Propylenglycol*, $CH_2(OH)-CH_2-CH_2(OH)$, darstellbar aus Trimethylenbromid, ist ein diprimäres Glycol. Siedepunkt 216° . Es bildet sich aus Glycerin durch Schizomycetengährung (B. 14, 2270).

b) **α -Propylenglycol**, $CH_3-CH(OH)-CH_2(OH)$. Kann analog aus Propylenbromid gewonnen werden und ist am leichtesten darstellbar durch Destillation von Glycerin mit Natronhydrat. S.-P. 188° . Wird durch Vergährung optisch (—) activ.

Weiter sind vier **Butylenglycole**, diverse **Amylenglycole**, **Hexylenglycole**, etc. bekannt.

Das **Pinakon** ist ein *Tetramethyläthylenglycol*, $(CH_3)_2C(OH)-C(OH)=(CH_3)_2$. Bildung s. S. 192. Sein Hydrat (+ 6 H_2O) bildet grosse quadratische Tafeln; wasserfrei ist es eine krystallinische, bei 38° schmelzende Masse vom S.-P. 172° . Durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure liefert das Pinakon *Pinakolin*, $(CH_3)_2CO-C\equiv(CH_3)_3$, s. S. 150.

Derivate der Glycole.

Aethyläther. **Glycoläthyläther**, $C_2H_4\begin{smallmatrix} OH \\ \diagdown \\ O \end{smallmatrix}.C_2H_5$, und **Glycol-diäthyläther**, $C_2H_4(O.C_2H_5)_2$, sind sehr angenehm ätherisch riechende Flüssigkeiten, die um etwa 70° niedriger als Glycol sieden.

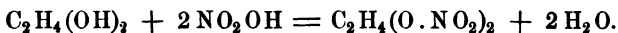
Säurederivate, Ester. **Glycolmonoacetat**, $C_2H_4\begin{smallmatrix} OH \\ \diagdown \\ O \end{smallmatrix}.C_2H_3O'$, und **Glycoldiacetat**, $C_2H_4(OC_2H_3O)_2$, sind in Wasser leicht lösliche, ein wenig niedriger wie Glycol siedende Flüssigkeiten. Ersteres geht durch Chlorwasserstoff in das Glycolchloracetin, $C_2H_4\begin{smallmatrix} OH \\ \diagdown \\ O \end{smallmatrix}.C_2H_3O'$ über, welches auch als gechlorter Essigsäureäthylester betrachtet werden kann.

Glycolchlorhydrin, *Monochloräthylalkohol*, $CH_2Cl-CH_2.OH$, entsteht durch Einleiten von Chlorwasserstoff in erhitztes Glycol (B. 16, 1407) oder auch nach Bildungsweise 3, und ist eine mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Sein Siedepunkt, 130° , weicht in gleicher Richtung von dem des zugehörigen Alkohols ab, wie der des Chloräthyls von dem des gewöhnlichen Alkohols.

Glycolbromhydrin, $C_2H_4 \cdot Br \cdot OH$, und **Glycoljodhydrin**, $C_2H_4 \cdot J \cdot OH$, sind analog; letzteres zersetzt sich beim Destilliren.

Glycolschwefelsäure, $C_2H_4 \cdot \begin{smallmatrix} OH \\ O \end{smallmatrix} \cdot SO_3H$, ist ein Schwefelsäure-ester des Glycols und somit der Aethylschwefelsäure im Verhalten ganz ähnlich.

Glycoldinitrat, $C_2H_4(NO_3)_2$, der Salpetersäureester des Glycols, entsteht aus Glycol und Salpetersäure + Schwefelsäure:



Es ist eine in Wasser unlösliche, gelbliche Flüssigkeit, welche durch Alkalien wieder verseift wird und beim Erhitzen explodirt. Die Bildung von solchen Salpetersäureestern ist für die mehrwerthigen Alkohole charakteristisch (s. Glycerin, S. 202).

Aethylencyanid, $C_2H_4(CN)_2$, entsteht durch Behandeln von Aethylenbromid mit Cyankalium. Es bildet eine krystallinische Masse, welche durch Verseifung in Bernsteinsäure, $C_2H_4(CO_2H)_2$, übergeht und daher als dessen Nitril bezeichnet werden kann. Nascirender Wasserstoff verwandelt es in Butylen-diamin, $C_4H_8(NH_2)_2$ (s. S. 197).

Analog geht das Aethylenchlorhydrin durch Cyankalium in ein Cyanwasserstoffderivat des Glycols über, das

Aethylencyanhydrin, $CH_2(OH)-CH_2 \cdot CN$, welches wieder die Eigenschaften eines Säurenitrils besitzt (siehe Milchsäure). Isomer ist das Aethylidencyanhydrin, $CH_3-CH(OH)-CN$, das Cyanwasserstoff-Additionsproduct des Aldehyds (s. S. 139).

Acetoncyanhydrin, $(CH_3)_2C(OH)-CN$, siehe S. 147.

Anhydride. **Aethylenoxyd**, C_2H_4O (Wurtz), entsteht durch Destillation von Glycolchlorhydrin mit Kalilauge.

Es ist eine sehr niedrig, bei $13,5^\circ$, siedende, ätherisch riechende, bewegliche Flüssigkeit vom specif. Gew. < 1 , die sich mit Wasser mischt und damit allmähig zu Aethylenglycol vereinigt. Desgleichen verbindet es sich mit Säuren zu Chlorhydrinen resp. Monoestern des Glycols. Diese Verwandtschaft zu Säuren ist so stark, dass es einen ausgeprägten basischen Charakter besitzt und demgemäss die Hydrate der Schwermetalle aus ihren Salzen fällt. Es ist isomer mit Acetaldehyd.

Mit Glycol vereinigt sich das Aethylenoxyd zu den sogenannten **Polyglycolen**, z. B. **Diäthylenglycol**, $C_2H_4(OH)-O-C_2H_4(OH)$.

Mercaptane und Sulfide der Glycolreihe existiren, z. B.:

Glycolmercaptan, $C_2H_4(SH)_2$, und **Aethylenmonothiohydrat**, $C_2H_4(OH)(SH)$.

Thiodiglycolchlorid, $S(C_2H_4Cl)_2$, ist eine äusserst giftig wirkende Flüssigkeit.

Amine der zweiwerthigen Alkohole

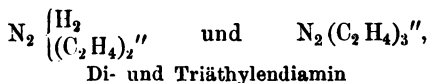
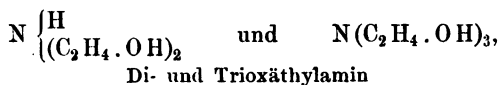
können sich vom Glycol entweder durch einmaligen oder zweimaligen Austausch von Hydroxyl gegen Amid ableiten:



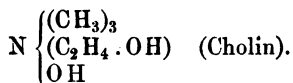
In ersterem Falle entstehen *einwerthige*, sauerstoffhaltige (primäre) Amine, welche gleichzeitig noch Alkoholcharakter besitzen, in letzterem *zweiwerthige* sauerstofffreie, dem Aethylamin völlig analoge (primäre) Basen, „Diamine“. Man kann diese Verbindungen natürlich auch von einem resp. zwei Moleculen Ammoniak durch Austausch von Wasserstoff gegen $(C_2H_4 \cdot OH)'$ = „Oxäthyl“, resp. gegen $(C_2H_4)''$ ableiten:



Letztere Anschauungsweise lässt auch die Existenz von secundären und tertiären Basen, z. B. von:



ferner von quaternären Ammoniumbasen, auch solchen, die noch einwerthige Alkoholradicale enthalten, voraussehen, z. B.:



Derartige Basen existiren wirklich. Sie zeigen je nach ihrer Constitution das Verhalten von primären, secundären etc. Aminen, resp. von Ammoniumbasen. Demgemäss vermag z. B. Aethylendiamin sowohl mit den Halogenverbindungen der einwerthigen

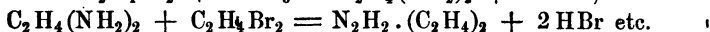
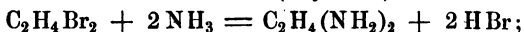
Alkoholradicale, als auch mit Aethylenbromid (s. u.) zu reagiren.

Die sauerstoffhaltigen Basen Oxäthylamin etc. nennt man „Oxyalkylbasen“ oder „Hydramine“.

Werden endlich in einem Molecül Ammoniak zwei Wasserstoffatome durch das zweiwerthige Alkoholradical ersetzt, so entstehen die „Imine“, z. B. Pentamethylenimin, $(C_5H_{10})''NH$ (siehe Piperidin).

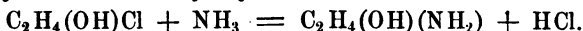
Die **Bildungsweisen** sind meist analog denjenigen der einwerthigen Alkoholbasen:

1) Durch Erhitzen von Aethylenbromid etc. mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (*Hofmann*):



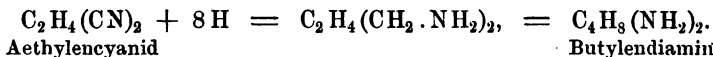
Die gleichzeitig entstehenden primären, secundären und tertiären Basen kann man durch fractionirte Destillation trennen.

In analoger Weise erhält man bei Anwendung von Aethylenchlorhydrin etc. die Oxyalkylbasen, z. B.:



Mit Trimethylamin liefert das Aethylenchlorhydrin das salzsaure Salz des Cholins.

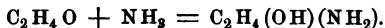
2) Aus den Nitrilen, $C_nH_{2n}(CN)_2$, entstehen durch Reduction, am besten mit metallischem Natrium in heisser alkoholischer Lösung, primäre Diamine:



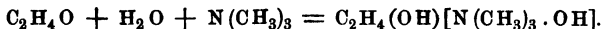
Aethylencyanid

Butylendiamin

3) Durch directe Vereinigung von Ammoniak mit 1, 2 oder 3 Mol. Aethylenoxyd entstehen Hydramine (*Wurtz*), z. B.:



Mit Trimethylamin liefert Aethylenoxyd das Cholin:



Aethylendiamin, Diäthylendiamin etc. sind farblose, unzer setzt destillirbare Flüssigkeiten, ersteres z. B. vom Siedepunkte 123° und ammoniakähnlichem Geruch.

Trimethylendiamin, $C_3H_6(NH_2)_2$, s. B. 17, 1799.

Tetramethylendiamin, *Putrescin*, *Butylendiamin*,

$CH_2(NH_2)-CH_2-CH_2-CH_2(NH_2)$, entsteht nach Bildungsweise 2) aus Aethylencyanid und ferner z. B. bei der Fäulniss des Fleisches.

Pentamethylendiamin, $C_5H_{10}(NH_2)_2$, gleich $CH_2(NH_2)-(CH_2)_3-CH_2(NH_2)$, entsteht durch Reduction des Trimethylencyanids, $CN-(CH_2)_3-CN$, welches seinerseits aus Trimethylenbromid, $CH_2Br-CH_2-CH_2Br$, und Cyankalium dargestellt wird (*Ladenburg*). Farblose, syrupöse, in der Kälte krystallisirende Flüssigkeit von sehr ausgesprochenem Sperma- und Piperidingeruch, Siedepunkt 178 bis 179°. Ist von besonderem Interesse, weil es durch Ammoniakabspaltung synthetisch Piperidin, $C_5H_{11}N$, liefert.

Oxäthylamin, **Dioxäthylamin** und die anderen Hydramine sind farblose, bei der Destillation sich zersetzende Basen.

Cholin, *Trimethyloxyäthylammoniumhydroxyd*, *Bileneurin*, $N(CH_3)_3 \cdot (C_2H_4 \cdot OH)(OH) = C_2H_4 \begin{smallmatrix} OH \\ \diagup \\ N(CH_3)_3 \cdot OH \end{smallmatrix}$ (*Strecker*), findet sich in der Galle ($\chiολη$, Galle), im Hirn und Eidotter etc., und ist darin, gebunden an Fettsäuren und Glycerinphosphorsäure, als Lecithin (s. d.) enthalten. Aus dem Sinapin (s. d.) entsteht es durch Kochen mit Alkalien („Sinkalin“). Findet sich ferner in der Häringlake, im Hopfen und Bier, in vielen Pilzen etc. Schwierig krystallisirende, an der Luft zerfließliche und Kohlensäure anziehende, starke Base. Das salzsaure Salz hat die Formel $N(CH_3)_3(C_2H_4OH)Cl$. Nicht giftig.

Durch Ueberführung des Cholins mittelst Jodwasserstoff in das Jodid, $N(CH_3)_3(C_2H_4J)J$, und Behandlung des letzteren mit feuchtem Silberoxyd, ferner durch Fäulniss des Cholins, entsteht das

Neurin, *Trimethylvinylammoniumoxydhydrat*, $N(CH_3)_3(C_2H_3)OH$ (*Hofmann*) ($\nu\epsilon\upsilon\rho\omicron\nu$, Nerv), mit dem ungesättigten Radical „Vinyl“, C_2H_3 , eine dem Cholin sehr ähnliche, auch aus der Gehirnsubstanz darstellbare, nur in Lösung bekannte Base von sehr giftigen Eigenschaften. Es ist in Cholin überführbar.

Schwefelsäure- und Schwefligsäure-Derivate des Glycols.

Methylendisulfosäure, *Methionsäure*, $CH_2(SO_3H)_2$, (Nadeln).

Oxymethylsulfosäure, $CH_2(OH)(SO_3H)$ (schwer krystallisirbar).

Aethylendisulfosäure, $C_2H_4(SO_3H)_2$ (dicke Flüssigkeit).

Oxyäthylsulfosäure, *Isäthionsäure*, $CH_3(OH)-CH_2(SO_3H)$.

Durch Behandeln von Alkohol mit Schwefelsäureanhydrid, auch durch directe Vereinigung des letzteren mit Aethylen entsteht **Carbysulfat**, $C_2H_4S_2O_6$, eine zerfließliche, krystallinische Masse, die sich

mit Wasser sogleich verbindet zu *Aethionsäure* (s. u.). Letztere wird durch Kochen mit Wasser leicht in Schwefelsäure und Isäthionsäure verwandelt.

Die Isäthionsäure ist isomer mit der Aethylschwefelsäure, von ihr aber scharf durch ihre Nichtverseifbarkeit unterschieden. Sie entsteht auch durch Oxydation von Monothioäthylenglycol, $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}_2\cdot\text{SH}$, mit Salpetersäure, ist daher eine Sulfosäure (s. S. 112). Dicke Flüssigkeit, welche zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarren kann. Bildet beständige Salze, auch einen Aethylester etc.

Durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid entsteht das Chlorid, $\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{Cl}\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$. Dieses zersetzt sich mit Wasser zu **Chloräthylsulfosäure**, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})$. Durch Umsetzung mit Ammoniak entsteht hieraus (*Kolbe*) das

Taurin, $\text{C}_2\text{H}_7\text{NSO}_3$ (*Gmelin*), welches in der Galle der Ochsen und vieler anderer Thiere (verbunden mit Cholsäure, als *Taurocholsäure*), auch in den Nieren, den Lungen etc. sich findet. Grosse monokline Prismen, in Alkohol unlöslich, in heissem Wasser leicht löslich; zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Es hat nach obiger Bildungsweise die Constitution $\begin{matrix} \text{CH}_2\cdot\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H} \end{matrix}$, Amidoäthyl-

sulfosäure. Es vereinigt seiner Constitution entsprechend in sich die Eigenschaften eines alkoholischen Amins und einer Sulfosäure, ist daher zugleich Base und Säure, und vermag z. B. mit Alkalien unbeständige Salze zu bilden, hingegen nicht mit Säuren; die Amid- und die Sulfogruppe im Molecül neutralisiren sich gewissermaassen gegenseitig, und so hat Taurin neutrale Reaction. Durch salpetrige Säure wird es als primäres Amin in Isäthionsäure übergeführt. Als Sulfosäure eines Alkohols wird es beim Kochen mit Alkalien und Säuren nicht verändert.

Aethionsäure, $\text{CH}_2(\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{H})-\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})$ (s. o.), ist ein Schwefelsäureester der Isäthionsäure, worin diese als Alkohol fungirt. Ihr Anhydrid ist das oben genannte Carbylsulfat.

Die Constitutionsformel des (disecundären) **Diäthylendiamins**, $\text{N}_2\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, ist die folgende: $\text{C}_2\text{H}_4\left\langle\begin{matrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{matrix}\right\rangle\text{C}_2\text{H}_4$.

Es liegt also hier eine Verbindung mit sogenannter „geschlossener Kette“ oder „ringförmiger Atombindung“ vor.

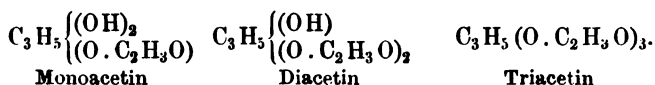
B. Dreiwerthige Alkohole.

Dreiwerthig sind solche Alkohole, welche mit einer einbasischen Säure drei Reihen von Estern zu bilden vermögen,

derart, dass sie zur Bildung des neutralen Esters drei Molecüle einer solchen Säure erfordern.

Man hat in ihnen drei Hydroxyle anzunehmen, so dass ihr chemischer Charakter bedingt ist dadurch, dass entweder nur ein oder zwei oder schliesslich alle drei Hydroxyle unter Bildung von Aethern, Estern, Aminen etc. in Reaction treten.

So existiren z. B. folgende drei Essigsäureglycerinester:



Auch sind wieder, wie schon bei den zweiwerthigen Alkoholen, Verbindungen bekannt, welche an Stelle von Hydroxyl mehrere verschiedene Substituenten enthalten.

Die dreiwerthigen Alkohole sind farblos, dicke, in Wasser meistens leicht lösliche Flüssigkeiten von süßem Geschmack und hohem Siedepunkt.

Dreiwerthige Alkohole mit einem oder zwei Kohlenstoffatomen sind nicht bekannt, in Uebereinstimmung mit dem S. 137 und 191 Dargelegten; ein Kohlenstoffatom bindet also nur je ein Hydroxyl.

So ist die Verbindung $\text{CH}(\text{OH})_3$ nicht existenzfähig. Derivate derselben sind die Orthoameisensäureester (S. 154).

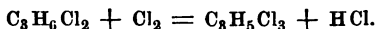
Der **Orthoessigsäureester**, $\text{CH}_3-\text{C}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_3$, (flüssig, Siedepunkt 142°), ist ebenfalls ein Derivat einer für sich nicht existirenden Trihydroxylverbindung.

Glycerin, *Oelsüss*, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ (Scheele 1779, Formel festgestellt durch Pelouze 1836, Constitution durch Berthelot und Wurtz).

Synthese: Aus Glyceryltrichlorid, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$ (s. S. 75), durch Erhitzen mit Wasser auf 170° :



Das Glyceryltrichlorid seinerseits erhält man aus dem synthetisch zugänglichen Isopropyljodid durch Ueberführung in Propylen, Addition von Chlor und Erhitzen des gebildeten Propylen dichlorids mit Chlorjod (Friedel und Silva, Bull. Soc. Chim. 20, 98):



Die *Constitution* des Glycerins folgt aus dieser Synthese wie aus seiner Beziehung zur Tartronsäure (S. 237); die drei Hydroxyle sind auf die drei Kohlenstoffatome vertheilt.

Glycerin entsteht ferner durch Oxydation des Allylalkohols mit Kaliumpermanganat.

Darstellung. Zur Darstellung des Glycerins werden die in der Natur vorkommenden Fette oder Öle (S. 167), namentlich Olivenöl, durch überhitzten Wasserdampf, oder durch Erhitzen mit Kalk und Wasser (*Milly*), oder durch Erhitzen mit Schwefelsäure verseift (S. 82 und 168). Das Glycerin wird mit überhitztem Wasserdampf überdestillirt und durch partielle Condensation der Dämpfe unter Anwendung von Thierkohle gewonnen.

Eigenschaften. Glycerin ist ein dicker, farbloser Syrup vom spec. Gew. 1,27. Es erstarrt in starker Kälte zu candiszuckerartigen Krystallen vom Schmelzpunkt $+ 20^{\circ}$. Es siedet bei 290° , ist aber in unreinem Zustande nur im luftverdünnten Raume unzersetzt destillirbar. Sehr hygroskopisch; mischt sich mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse. In Aether ist es unlöslich.

Verwendung. Bei der Fabrikation von Liqueuren, Fruchtconserven (Kunstwein etc.); zu nicht trocknenden Stempelfarben, zu Seifen; mit Leim gemischt zu Buchdruckerwalzen; äusserlich als Heilmittel; zumal aber zur Nitroglycerindarstellung und in der Farbenindustrie.

Verhalten. 1) Bildet mit Alkalien und anderen Metallhydroxyden lösliche, leicht rückwärts zersetzbare Alkoholate.

2) Giebt durch Austausch der typischen Wasserstoffatome gegen Alkyl Aether, z. B. Monoäthylin, $C_3H_5(OH)_2(OC_2H_5)$, und Triäthylin, $C_3H_5(OC_2H_5)_3$, unzersetzt siedende Flüssigkeiten.

3) Bildet als Alkohol die mannigfaltigsten Ester; so mit Schwefelsäure die leicht verseifbare Glycerinschwefelsäure, $C_3H_5(OH)_2(O.SO_3H)$; mit Phosphorsäure die Glycerinphosphorsäure, $C_3H_5(OH)_2(O.PO_3H_2)$; mit Salpetersäure das Nitroglycerin (s. f. S.); mit Salzsäure die Chlorhydrine; mit den höheren Fettsäuren die Fette (s. S. 168).

Verhalten gegen Jod und Phosphor siehe S. 72.

4) Liefert durch Austausch von OH gegen SH oder NH_2 Verbindungen von Mercaptan- resp. Amincharakter.

5) Liefert durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser Acrolein (s. S. 144); durch indirecten Austritt eines Molecüls Wassers den Glycidalkohol (Glycid), $C_3H_6O_2$ (s. f. S.).

6) Oxydation führt je nach den Bedingungen zu Glycerinaldehyd, Glycerinsäure, Tartronsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Blausäure, Essigsäure, Ameisensäure. Halogene oxydiren, substituiren nicht.

7) Durch gewisse Spaltpilzgährungen (s. B. 16, 844) liefert es Normalbutylalkohol, Capronsäure und Buttersäure.

Derivate.

Chlorhydrine (Chlorwasserstoffester). Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff entstehen die **Mono-** und **Di-**, daraus durch Phosphorpentachlorid das **Trichlorhydrin**. Die beiden ersteren existiren in je zwei isomeren Modificationen.

Das α -Monochlorhydrin, $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{Cl}$, entsteht auch aus Epichlorhydrin (s. unten) und Wasser, α -Dichlorhydrin, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{Cl}$, aus Epichlorhydrin und Salzsäure, β -Monochlorhydrin, $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CHCl}-\text{CH}_2(\text{OH})$, und β -Dichlorhydrin, $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$, aus Allylalkohol resp. Allylchlorid durch Addition von unterchloriger Säure.

Die Chlorhydrine sind in Wasser mehr oder weniger leicht, in Alkohol und Aether leicht lösliche, niedriger als Glycerin siedende Flüssigkeiten. Sie können auch als gechlorte Propylenglycole bezw. Propylalkohole (das Trichlorhydrin, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$, als dreifach gechlortes Propan, s. S. 75), aufgefasst werden, und werden durch Rückwärtssubstitution demnach in die entsprechenden chlorfreien Alkohole (resp. Propan) verwandelt.

Glycidverbindungen. Durch Wasseraustritt leitet sich aus dem Glycerin eine Verbindung ab, welche die Eigenschaften des Aethylenoxyds und eines einwerthigen Alkohols in sich vereinigt,

der **Glycidalkohol**, $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \end{array} \text{CHC}-\text{H}_2.\text{OH}$, $= \text{C}_3\text{H}_5\text{O}.\text{OH}$.

Man erhält denselben z. B. aus α -Monochlorhydrin durch Abspaltung von Chlorwasserstoff mittelst Baryt (so wie Aethylenchlorhydrin das Aethylenoxyd liefert). Farblose, bei 162° siedende, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit, welche sich mit Wasser wieder zu Glycerin, mit Chlorwasserstoff zu Chlorhydrin vereinigt, und als Alkohol Aether, Ester (Glycidester) etc. bildet. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Ist isomer mit Propionsäure. Sein Chlorwasserstoffester ist das

Epichlorhydrin, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}.\text{Cl}$, eine dem Monochloraceton isomere, in Wasser unlösliche, leicht bewegliche Flüssigkeit von Chloroformgeruch, Siedepunkt 117° , welche aus den beiden Dichlorhydrinen durch Chlorwasserstoffabspaltung entsteht und wieder Chlorwasserstoff etc. zu addiren vermag. Ist auch isomer mit Propionylchlorid (S. 181).

Salpetersäureester. Nitroglycerin, Trinitrin, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{O}.\text{NO}_2)_3$. Entsteht aus Glycerin durch Behandeln mit einem kalten Gemisch von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure. Es ist ein farbloses, in Wasser unlösliches Oel von süßem, brennend gewürzhaftem Geschmack. Giftig. Spec. Gew. 1,6. Erstarrt bei

— 20°. Verbrennt ohne Explosion, explodirt aber bei raschem Erhitzen, wie durch Schlag oder Stoss mit furchtbarer Heftigkeit (*Nobel's Sprengöl*). In Kieselguhr aufgesaugt (3:1) bildet es den Dynamit (*Nobel* 1867), der gegen Stoss etc. unempfindlich ist (*B.* 9, 1802), durch Knallquecksilber aber aufs Heftigste explodirt. — Wird durch Alkali oder Schwefelammon verseift.

Ester organischer Säuren. **Monoformin**, $C_3H_5(OH)_2(O \cdot CHO)$ (s. S. 160), ist eine ölige, in Wasser lösliche, leicht verseifbare Flüssigkeit, welche beim Erhitzen Allylalkohol (s. S. 94) liefert.

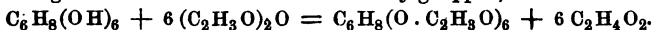
Die **Acetine** (S. 200), z. B. **Diacetin**, $C_3H_5(OH)(OC_2H_3O)_2$, sind hochsiedende, in Wasser und Aether lösliche Flüssigkeiten, die synthetisch erhaltbar sind und technische Verwendung zum Lösen aufzudruckender, basischer Farbstoffe finden.

Mono-, Di- und Tripalmitin, $C_3H_5(OH)_2(O \cdot C_{16}H_{31}O)$ etc., sind synthetisch darstellbare, bei fast gleichen Temperaturen (58°, 59°, 66°) schmelzende Massen. Das Tripalmitin ist aus Palmöl (s. S. 167) darstellbar und bildet wie das **Tristearin**, Sm.-P. 72°, perlmutterglänzende Blättchen; hingegen ist das **Triolein**, $C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{33}O)_3$, der Hauptbestandtheil des Olivenöls, ein erst bei — 6° erstarrendes Oel. — Ueber pflanzliche und thierische Fette und Oele s. a. S. 168.

C. Vier-, fünf- und sechswerthige Alkohole.

Vier-, fünf- und sechswerthige Alkohole sind solche, welche mit 4, 5 resp. 6 Moleculen einer einbasischen Säure zu einem neutralen Ester zusammentreten, in deren Molecül mithin vier, fünf oder sechs alkoholische Hydroxyle anzunehmen sind.

Man erkennt die Werthigkeit eines zu untersuchenden Alkohols an der Anzahl der durch Erhitzen desselben mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron eintretenden Acetylgruppen, z. B.:

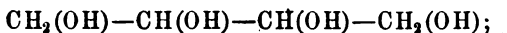


Man kann auch den Ester des betreffenden Alkohols mit einer halogenhaltigen Säure (besonders geeignet ist Brombenzoesäure) darstellen und aus dem ermittelten Bromgehalt des Esters die Anzahl der eingetretenen Säurereste, d. i. der ersetzten Hydroxyle, ableiten.

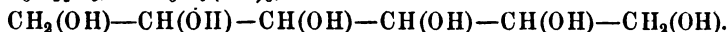
Die höherwerthigen Alkohole sind feste, krystallisirte Verbindungen von süßem Geschmack. Sie sind meist nicht unzersezt flüchtig. Ihre Derivate sind denjenigen des Glycols und Glycerins ganz analog.

Ihre **Constitution** bestimmt sich dadurch, dass nach der S. 137, 191 etc. besprochenen Gesetzmässigkeit nicht mehr als

eine Hydroxylgruppe an je ein Kohlenstoffatom ohne sofortige Wasserabspaltung gebunden sein kann, so dass ein vierwerthiger Alkohol mindestens vier, ein sechswerthiger Alkohol mindestens sechs Kohlenstoffatome enthalten muss. Demgemäss hat der wichtigste vierwerthige Alkohol, der Erythrit, $C_4H_{10}O_4$, $= C_4H_6(OH)_4$, die Formel:



desgleichen der niedrigste sechswerthige Alkohol, Mannit, $C_6H_{14}O_6$, $= C_6H_8(OH)_6$, die Formel:



Diese niedrigsten, nach der Theorie existenzfähigen Alkohole sind gleichzeitig die einzigen, welche grössere Wichtigkeit besitzen.

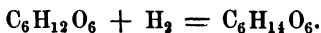
1. Vierwerthige Alkohole. Als Ester des hypothetischen Alkohols, $C(OH)_4$, welcher als normales Hydrat der Kohlensäure (Orthokohlensäure) betrachtet werden kann, aber nicht existenzfähig ist, ist der „Orthokohlensäureäthylester“, *Basset's Kohlensäureäther*, $C(OC_2H_5)_4$, zu betrachten, eine ätherisch riechende Flüssigkeit vom S.-P. 159°.

Erythrit, *Erythroglucin* oder *Phycit*, $C_4H_6(OH)_4$ (*Stenhouse*), kommt frei in *Protococcus vulgaris*, und gebunden an Orsellinsäure als Ester (Erythrin) in vielen Flechten und einigen Algen vor. Grosse quadratische, in Alkohol schwer, in Aether nicht lösliche Krystalle. Sm.-P. 112°; S.-P. gegen 330°. Beim Erwärmen mit Jodwasserstoff liefert er secundäres Butyljodid (S. 91, nach S. 69, 3b).

2. Fünfwerthige Alkohole.

Pentoxypentan, *Arabit*, $C_5H_7(OH)_5$, entsteht aus Arabinose durch Reduction mit Natriumamalgam. Feine Prismen oder Nadeln von süßem Geschmack. Sm.-P. 102°. Ein homologer Alkohol, $C_6H_9(OH)_5$, entsteht aus Isodulcit.

3. Sechswerthige Alkohole. **Mannit**, $C_6H_{14}O_6$, $= C_6H_8(OH)_6$ (*Proust* 1800), kommt in den Pflanzen sehr häufig vor, so in der Lärche, in *Viburnum Opulus*, in der Sellerie, den Blättern von *Syringa vulgaris*, im Zuckerrohr, in *Agaricus integer*, im Roggenbrot, und zumal in der Mannaesche, *Fraxinus ornus*, deren eingetrockneter Saft die Manna bildet. Kann aus Traubenzucker, besser Fruchtzucker, von denen er sich durch einen Mehrgehalt von zwei Atomen Wasserstoff unterscheidet, durch Reduction mittelst Natriumamalgam gewonnen werden:



Er bildet feine Nadeln oder rhombische Prismen, die in kaltem Wasser und kochendem Alkohol leicht löslich sind. Sm.-P. 166°. Geht beim Erhitzen in Anhydride (Mannitan, $C_6H_{12}O_5$, und Mannid, $C_6H_{10}O_4$) über. Vorsichtige Oxydation führt ihn zunächst in Lävulose (B. 19, 911) und Mannose (s. d.) über. Salpetersäure oxydirt ihn zu Zuckersäure (s. diese); Jodwasserstoff reducirt ihn zu secundärem Hexyljodid (S. 73).

Der Salpetersäureester, $C_6H_8(O.NO_2)_6$, **Nitromannit**, bildet glänzende Nadeln und ist explodirbar. Das **Acetat**, $C_6H_8(O.C_2H_3O)_6$, entsteht durch Essigsäureanhydrid.

Dulcit, *Melampyrin*, $C_6H_8(OH)_6$, ist dem Mannit isomer und gleichfalls in der Natur weit verbreitet, so in Melampyrum- und Evonymusarten; in der Dulcitmanna (Madagascar) etc. Entsteht aus Milchzucker und Galactose durch Natriumamalgam. Grosse monokline Prismen. Salpetersäure oxydirt zu Schleimsäure (s. diese). Jodwasserstoff reducirt Dulcit zu demselben Hexyljodid wie den Mannit. Die Isomerie beider Verbindungen ist wahrscheinlich eine physikalische.

Zu den sechswerthigen Alkoholen stehen in naher Beziehung die Kohlenhydrate (s. diese). Erstere unterscheiden sich von letzteren dadurch, dass sie weder mit Hefe gähren, noch alkalische Kupferlösung reduciren (ausgenommen Dulcit), und optisch inactiv sind.

Oxydationsproducte der mehrwerthigen Alkohole.

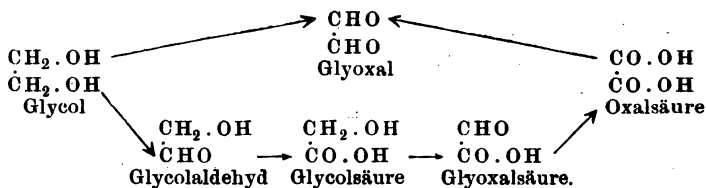
So wie die einwerthigen Alkohole durch Oxydation, falls sie primär sind, in Aldehyde und Säuren, falls sie secundär sind, in Ketone mit gleich vielen Kohlenstoffatomen im Molecül übergehen, so leiten sich von den mehrwerthigen Alkoholen durch Oxydation *mehrwerthige Aldehyde, Ketone und mehrbasische Säuren* ab. So giebt das Glycol durch Oxydation den Aldehyd $CHO-CHO$, das Glyoxal, welches als ein „zweiwerthiger“ Aldehyd oder „*Dialdehyd*“ zu bezeichnen ist; ein zweiwerthiges Keton oder „*Diketon*“ ist das Diacetyl, $CH_3-CO-CO-CH_3$ (s. u.), eine zweibasische Säure die Oxalsäure, $COOH-COOH$. Derartige zwei- und mehrwerthige Verbindungen stehen zu den einwerthigen in genau demselben Verhältniss wie die mehrwerthigen Alkohole zu den einwerthigen.

Durch Oxydation mehrwerthiger Alkohole entstehen aber nicht nur (resp. können entstanden gedacht werden) Aldehyde, Ketone und Säuren, sondern auch *zahlreiche Verbindungen, welche eine chemische Doppelnatur besitzen, insofern als sie in sich die Eigenschaften mehrerer dieser Körperclassen gleichzeitig vereinigen*. Es sind dies die *Aldehydalkohole*, welche gleichzeitig Alkohol und Aldehyd sind, die *Ketonalkohole* (gleichzeitig Alkohol und Keton), *Alkoholsäuren* (gleichzeitig Alkohol und Säure), *Aldehydsäuren*, *Ketonsäuren* und *Ketonaldehyde*.

Eine Aldehydsäure z. B. vermag also einerseits als Säure Salze, Ester, Amide zu bilden, welchen die typischen Ester- etc. -Eigenschaften zukommen, andererseits als Aldehyd ammoniakalische Silberlösung zu reduciren, mit Natriumbisulfit sich zu verbinden, mit Hydroxylamin zu reagiren etc.

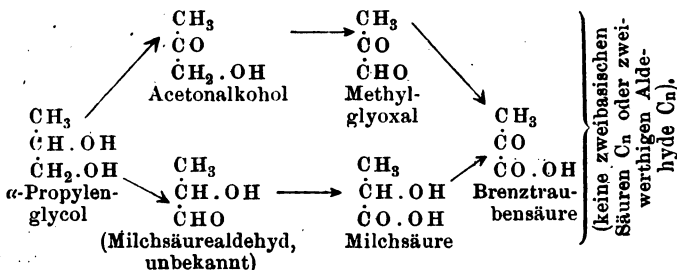
Uebersicht der Oxydationsproducte:

a) Der zweiwerthigen diprimären Alkohole:



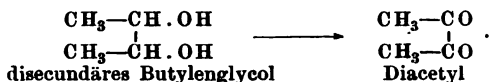
Mögliche Producte: zweiwerthige Aldehyde, zweibasische Säuren, Alkoholaldehyde, Alkoholsäuren, Aldehydsäuren.

b) Der zweiwerthigen primär-secundären Alkohole:



Mögliche Producte: Aldehydalkohole, Ketonalkohole, Ketonaldehyde, Alkoholsäuren, Ketonsäuren.

c) Der zweiwerthigen disecundären Alkohole: Diketone
(keine zweibasischen Säuren oder Alkoholsäuren C_n), z. B.:



d) Der anderen zweiwerthigen Alkohole: leicht abzuleiten.

e) Die drei- und höherwerthigen Alkohole vermögen durch Oxydation die verschiedensten Producte, zumal höherwerthige Ketonalkohole, Alkoholsäuren, Ketonsäuren und mehrbasische Säuren zu liefern.

Demnach sind im Folgenden zu besprechen die Aldehydalkohole, die Ketonalkohole, die mehrwerthigen Aldehyde und Ketone, die einbasischen Alkoholsäuren, Aldehydsäuren und Ketonsäuren, und die mehrbasischen Säuren.

Die wichtigsten unter diesen Verbindungen sind die Alkoholsäuren, die mehrbasischen Säuren und die Ketonsäuren.

Aus Zweckmässigkeitsgründen seien die mehrwerthigen einbasischen Säuren vorangestellt.

IX. Mehrwerthige einbasische Säuren und verwandte Verbindungen.

A. Zweiwerthige einbasische Säuren.

Glycolsäure $\text{CH}_2(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})$,
Oxypropionsäuren $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})$,
Oxybuttersäuren $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})$,
Oxyvaleriansäuren $\text{C}_4\text{H}_8(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})$,
Oxycaprinsäuren $\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})$, etc.

Die zweiwerthigen Alkoholsäuren oder „zweiwerthigen (zweiatomigen) einbasischen Säuren“ sind Verbindungen, welche in ihrem chemischen Charakter die *Eigenthümlichkeiten eines Alkohols und einer Säure vereinigen*, demgemäss sowohl als *Alkohole wie als Säuren und auch als beides gleichzeitig Abkömmlinge zu bilden im Stande sind*.

Diese Abkömmlinge sind theils leicht verseifbar und correspondiren dann den Säurederivaten: Estern, Chloriden, Amiden, theils sind sie gegen verseifende Mittel (relativ) beständig und entsprechen mithin den Alkoholderivaten: Aethern, Aminbasen etc. (siehe Tabelle S. 212).

Die Anfangsglieder der Reihe zweiwerthiger einbasischer Säuren, gleichzeitig die wichtigsten: die Glycolsäure und die Milchsäuren, sind dickflüssige Syrupe, welche unter dem Exsiccator krystallinisch erstarren und sich leicht unter Wasserabspaltung in Anhydride umwandeln.

Sie sind beim Erhitzen nicht unzersetzt flüchtig. In Wasser, meist auch in Alkohol und Aether, sind sie leicht löslich.

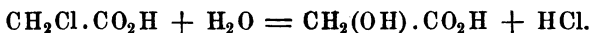
Man nennt sie *zweiwerthig*, da sie durch Oxydation der zweiwerthigen Alkohole entstehen können und nach der Theorie zwei Hydroxyle enthalten. Als Säuren sind sie *einbasisch*. Man nennt sie auch vielfach *Oxysäuren*, *Oxyfettsäuren*, da sie sich von den Fettsäuren durch Austausch eines Wasserstoffatoms gegen Hydroxyl, mithin in analoger Weise wie die Alkohole von den Kohlenwasserstoffen ableiten:



Man kann sie auch als *Carbonsäuren der einwerthigen Alkohole* betrachten, z. B. Milchsäure, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, als Aethylalkoholcarbonsäure.

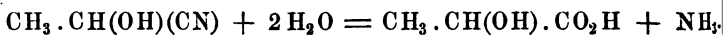
Bildung. 1. Durch gemässigte *Oxydation* der Glycole (siehe die Uebersicht S. 206).

2. Aus den *Fettsäuren* durch Vermittelung ihrer Monohalogensubstitutionsproducte, deren Halogen oft leicht gegen Hydroxyl ausgetauscht werden kann. So entsteht aus Monochloressigsäure die Glycolsäure:



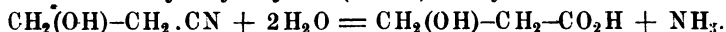
Weiteres s. S. 175. Bedingung zum Eintritt der Reaction ist die α -Stellung des Halogens zum Carboxyl (s. S. 175).

3. Aus den um ein Kohlenstoffatom ärmeren *Aldehyden* und *Ketonen* durch Darstellung ihrer *Cyanwasserstoffverbindungen* (s. S. 139 und 147) und Verseifung der letzteren. So entsteht aus dem Aldehyd Aethylidencyanhydrin (s. S. 139) und daraus Milchsäure:



Da die Aldehyde und Ketone aus den betreffenden Alkoholen leicht zugänglich sind, so hat man in dieser Reaction ein Mittel, aus den Alkoholen $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{OH})$ die Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})$ darzustellen, d. h. in sie ein Carboxyl an Stelle von Wasserstoff einzuführen (wichtige Synthese).

4. Aus den *Glycolcyanhydrinen* durch Verseifung; so entsteht aus Aethylencyanhydrin (S. 195) Aethylenmilchsäure:

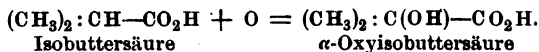


Da die Cyanhydrine leicht aus den Glycolen erhalten werden können, so repräsentirt diese Bildung der Oxy Säuren einen Austausch eines Hydroxyls der Glycole gegen Carboxyl und ist analog der Bildung der Essigsäure aus Methylalkohol.

5. Durch Reduction von *Aldehydsäuren* oder *Ketonsäuren* (z. B. Milchsäure aus Brenztraubensäure, S. 215). Diese Reaction entspricht der Bildung der Alkohole aus Aldehyden oder Ketonen durch Reduction.

6. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf *Amidosäuren* (siehe Glycocol). Dies ist eine der Bildung von Alkoholen aus Aminen correspondirende Reaction.

7. Durch *directe Oxydation* (Hydroxylierung) entstehen Oxy Säuren aus Fettsäuren gleichen Kohlenstoffatomgehalts, wenn diese eine CH-gruppe, d. i. ein „*tertiäres*“ Wasserstoffatom, enthalten:



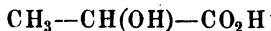
Isobuttersäure

α -Oxyisobuttersäure

Constitution und Isomerien. Als Oxyverbindungen der Fettsäuren können die Säuren der vorliegenden Reihe stets in gleich vielen isomeren Modificationen existiren, als Monohalogen-substitutionsproducte der Fettsäuren möglich sind. So giebt es eine Glycolsäure, analog der einen Monochloressigsäure, aber schon die Milchsäure ist in zwei isomeren Formen denkbar, welche beide existiren und der α - und β -Chlorpropionsäure (S. 174) entsprechen; sie werden als α - und β -Oxypropionsäure bezeichnet:



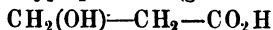
α -Chlorpropionsäure



α -Oxypropionsäure (gew. Milchs.)

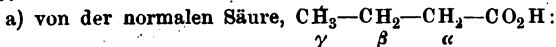


β -Jodpropionsäure

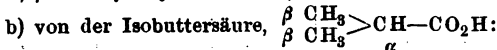


β -Oxypropions. (Aethylenmilchs.).

Von den zwei Buttersäuren können sich der Theorie nach ableiten:



eine α -, β - und γ -Oxybuttersäure;



eine α - und eine β -Oxyisobuttersäure.

Die Constitution dieser Oxy Säuren erschliesst sich oft schon aus ihrer Bildung. So zeigt die Bildung der gewöhnlichen Milchsäure nach 3. aus Aldehyd, CH_3-CHO , dass sie die

Gruppe $\text{CH}_3\text{—CH=}$, „Aethyliden“, enthält; sie heisst daher auch „Aethylidenmilchsäure“. Hingegen ist die Bildung der β -Oxypropionsäure nach 4. aus Glycol mittelst des Glycolcyanhydrins ein Beweis dafür, dass sie die Gruppe $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$, „Aethylen“, enthält; daher der Name „Aethylenmilchsäure“.

Auch das Verhalten der Oxysäuren giebt meist über ihre Constitution Aufschluss. Lassen sie sich z. B. zu zweibasischen Säuren (die zwei Carboxyle enthalten) oxydiren, so müssen sie eine primäre Alkoholgruppe, $\text{—CH}_2\text{.OH}$, enthalten, da nur eine solche durch Oxydation neues Carboxyl liefert. Die Aethylenmilchsäure ist also eine „primäre“ Alkoholsäure. Ihr Isomeres, die Aethylidenmilchsäure, ist analog eine „secundäre“ Alkoholsäure, während die α -Oxyisobuttersäure (s. oben) eine „tertiäre“ Alkoholsäure ist, d. h. Säure und tertiärer Alkohol gleichzeitig.

Verhalten. 1. Der chemische Doppelcharakter der Oxysäuren wird bei der Glycolsäure näher erläutert werden. Als Säuren bilden sie Salze, Ester, Amide; als Alkohole Aether, Amine etc. Unter diesen Derivaten verdienen besonders Interesse die alkoholischen Amine der Säuren, die sogenannten *Aminsäuren* oder *Amidosäuren*. Siehe Glycocoll, S. 212.

2. Die Oxysäuren bilden verschiedene Arten von *Anhydriden* (s. S. 212), nämlich a) als Alkohole; b) ein Molecül als Alkohol bildet mit einem zweiten Molecül als Säure unter Wasseraustritt einen Ester; c) eine solche Esterbildung geht zum zweiten Male vor sich; d) ein Molecül verliert Wasser unter Bildung eines inneren Anhydrids (Esters), eines sogenannten *Lactons* (s. S. 218).

3. Verhalten bei der Oxydation siehe S. 206, und bei den einzelnen Verbindungen.

4. So wie die Alkohole durch Wasserabspaltung in Olefine, so können manche (besonders die β -) Oxysäuren analog in ungesättigte einbasische Säuren übergehen (siehe Hydracylsäure, S. 216).

5. Durch Halogen tritt nicht Substitution, sondern Oxydation ein.

6. Erhitzen mit Jodwasserstoff bildet die zugehörigen Fettsäuren (so wie Alkohole durch Jodwasserstoff in Kohlenwasserstoffe übergehen).

7. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure tritt bei den α -Oxysäuren Abspaltung von Ameisensäure und Rückbildung des nach Bildungsweise 3. zu Grunde liegenden Aldehyds oder Ketons ein. Die β -Oxysäuren hingegen zerfallen dabei — wie auch beim Erhitzen für sich — in Wasser und Säuren der Acrylsäurereihe. Auch unterscheiden sich die α -, β -, γ - etc. -Oxysäuren durch die Leichtigkeit, mit welcher sie Anhydride (Lactone, s. u.) bilden.

Glycolsäure, Oxyessigsäure.

Glycolsäure, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{—CO.OH}$ (*Strecker* 1848).

Vorkommen: in den unreifen Weintrauben, den Blättern des wilden Weins etc.

Bildung (s. a. S. 208). 1. Durch Oxydation des Glycols mit verdünnter Salpetersäure (*Wurtz*).

2. Durch Oxydation des Alkohols mittelst verdünnter Salpetersäure (*Debus*), neben Glyoxal und Glyoxalsäure; ferner bei der Oxydation von Glycosen durch Silberoxyd (Ann. 205, 193).

3. Durch Reduction der Oxalsäure mit Zink und Schwefelsäure,

4. *Darstellung* aus Monochloressigsäure nach S. 208, besonders beim Kochen mit Wasser und Marmor (Ann. 200, 76).

Eigenschaften. Farblose, luftbeständige Nadeln oder Blätter, in Wasser sehr leicht löslich, auch in Alkohol und Aether. Sm.-P. 80°. Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure. Die Alkalisalze sind zerfliesslich, das Calciumsalz in Wasser schwer löslich, desgleichen das blaue Kupfersalz.

Derivate (s. Tab. S. 212). Die Glycolsäure bildet als Säure Salze, Ester, z. B. Glycolsäureäthylester, ein Chlorid, Glycolsäurechlorid, und ein Amid, Glycolamid, welche alle leicht, zum Theil schon beim Erwärmen mit Wasser, verseift werden. Diese Derivate haben alle noch Alkoholcharakter. Bildet hingegen die Glycolsäure als Alkohol Derivate, so vereinigen sich umgekehrt in diesen die Eigenschaften der bezüglichen Alkoholderivate mit denen einer Säure, da alsdann das alkoholische Hydroxyl der Gruppe $\text{—CH}_2.\text{OH}$ in Reaction tritt, während die Carboxylgruppe unverändert bleibt. Solche Derivate sind entweder Aether, wie die Aethylglycolsäure (s. Tab.), oder z. B. Amine, wie das Glycocol, und als Alkoholderivate nicht verseifbar; oder es sind Ester des „Alkohols Glycolsäure“, z. B. Acetylglycolsäure, $\text{CH}_2(\text{O.C}_2\text{H}_5)\text{—CO}_2\text{H}$, oder Monochloressigsäure (= Salzsäureester der Glycolsäure), und dann natürlich verseifbar. Diese letzteren Verbindungen haben noch Säurecharakter, und bilden daher ihrerseits wieder Ester, Chloride, Amide, welche stets durch Verseifung leicht in sie zurückverwandelt werden. — Eine Uebersicht über die wichtigsten Derivate der Glycolsäure bietet die folgende Tabelle:

Säurederivate	Alkoholderivate	Gemischte Derivate
$\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CO} \cdot \text{ONa}$, Glycolsäures Natrium.		$\text{CH}_2(\text{ONa})-\text{CO} \cdot \text{ONa}$, Dinatriumglycolat, zerf. durch Wasser in neutr. Salz u. Aetznatron.
$\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, Glycolsäureäthyl- äther. Flüss., S.-P. 160°.	$\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)-\text{CO} \cdot \text{OH}$, Aethylglycolsäure. Flüss., S.-P. 206°.	$\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)-\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$, Aethylglycolsäureäthyl- äther. Flüss., S.-P. 152°.
$\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CO} \cdot \text{Cl}$, Glycolsäurechlorid. Oel, nicht unzersetzt flüchtig.	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CO} \cdot \text{OH}$, Monochloressigsäure.	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COCl}$, Monochloracetylchlorid. Flüss., S.-P. 120°, stechend riechend.
$\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CO} \cdot \text{NH}_2$, Glycollamid. Kryst., Sm.-P. 120°; keine Salze mit Basen.	$\text{CH}_2(\text{NH}_2)-\text{CO} \cdot \text{OH}$, Glycocoll, (s. u.) kryst., Sm.-P. 236°. Salze mit Basen und Säuren.	$\text{CH}_2(\text{NH}_2)-\text{CO}(\text{NH}_2)$, Glycocolamid. Kryst.

Zu den Verbindungen der zweiten Verticalreihe gehört auch z. B. die **Thioglycolsäure**, $\text{CH}_2(\text{SH})-\text{CO} \cdot \text{OH}$ (gleichzeitig Säure und Mercaptan); zu jenen der dritten gemischte Verbindungen, wie $\text{CH}_2(\text{NH}_2)-\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ (s. Glycocoll). Wie leicht einzusehen, sind die neben einander stehenden Derivate der ersten und zweiten Verticalreihe stets einander isomer.

Anhydride der Glycolsäure. 1. **Diglycolsäure**, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$, gleich $\text{O}(\text{CH}_2-\text{CO} \cdot \text{OH})_2$ (Alkoholanhydrid). Aus Monochloressigsäure z. B. beim Kochen mit Aetzkalk zu erhalten. Grosse rhombische Prismen. Wird als Alkoholäther beim Kochen mit Alkalien nicht verseift, hingegen beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 120°. Zweibasische Säure.

2. **Glycolsäureanhydrid**, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$, $= \text{CH}_2(\text{OH})-\text{CO} \cdot \text{O}(\text{CH}_2-\text{CO} \cdot \text{OH})$ (Esteranhydrid), entsteht beim Erhitzen der Glycolsäure auf 100°. Beim Kochen mit Wasser wieder hydrirbar.

3. **Glycolid**, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ (zweites Estersäureanhydrid), $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO} \\ | \quad \quad | \\ \text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2 \end{array}$, isomer der Fumarsäure, entsteht bei stärkerem Erhitzen der Glycolsäure. In Wasser fast unlösliches Pulver; beim Erhitzen mit Wasser wieder hydrirbar.

Glycocoll, *Glycin*, *Amidoessigsäure*, $\text{CH}_2(\text{NH}_2)-\text{CO} \cdot \text{OH}$ (Braconnot, 1820). Ist der einfachste Repräsentant der wichtigen Classe der „*Amidosäuren*“, welche so genannt werden, weil sie sich von den Fettsäuren durch Austausch eines Wasserstoff-

atoms des Kohlenwasserstoffradicals gegen die Amidogruppe ableiten:

$\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Essigsäure; $\text{CH}_2(\text{NH}_2)(\text{CO}_2\text{H})$, Amidoessigsäure.

Seine Bildungsweisen schliessen zugleich diejenigen der anderen Amidosäuren ein.

Bildung. 1. Aus Monochloressigsäure durch Erhitzen mit Ammoniak:

$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CO}_2\text{H} + 2\text{NH}_3 = \text{CH}_2(\text{NH}_2)-\text{CO}_2\text{H} + \text{NH}_4\text{Cl}$,
(Heintz, Ann. 122, 261).

Daneben entstehen Di- und Triglycolamidsäure, $\text{NH}(\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H})_2$, und $\text{N}(\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H})_3$.

2. Beim Kochen von Leim mit Alkalien oder Säuren.

3. Bei der Spaltung der Hippursäure (Benzoylglycocol, s. d.) durch Salzsäure, neben Benzoëssäure.

4. Bei analoger Spaltung der Glycocholsäure (s. d.), neben Cholsäure.

5. Aus Cyankohlensäureäther durch nascirenden Wasserstoff, und aus Cyan durch Jodwasserstoff:

$\text{CN}-\text{CN} + 2\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2(\text{NH}_2)-\text{CO} \cdot \text{OH} + \text{NH}_3$.

6. Homologe des Glycocolls entstehen durch Behandeln des Aethylidencyanhydrins etc. mit Ammoniak, oder der Aldehydammoniake mit Cyanwasserstoff; die hierdurch zuerst gebildeten Amidocyanide, z. B. $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)(\text{CN})$, werden durch Kochen mit Salzsäure zu Amidosäuren verseift.

Eigenschaften. Das Glycocol bildet farblose, grosse, rhombische, in Wasser leicht lösliche Säulen, die in absolutem Alkohol und Aether unlöslich sind. Sie schmecken süsslich, daher der Name „Leimzucker“ oder Glycocol ($\gamma\lambda\upsilon\kappa\upsilon\varsigma$, süss, $\kappa\acute{o}\lambda\lambda\alpha$ Leim). Sm.-P. 236°. Zersetzt sich bei weiterem Erhitzen.

Verhalten. Das Glycocol, wie alle Amidosäuren, vereinigt in sich die Eigenschaften eines alkoholischen (nicht verseifbaren) Amins und einer Säure. Es kann als carboxylirtes Methylamin, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})$, aufgefasst werden. Es bildet daher sowohl mit Säuren wie mit Basen Salze, von denen das Kupfersalz (Glycocolkupfer $(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$, blaue Nadeln) charakteristisch ist; es wird durch Auflösen von Kupferoxyd in Glycocolllösung erhalten. Auch die meisten anderen Amidosäuren bilden derartige charakteristische Kupfersalze, die zu ihrer Abscheidung dienen. Auch mit Salzen geht Glycocol Verbindungen ein; ferner bildet es als Säure einen Aethylester, ein

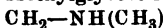
Amid (s. Tab. S. 212) u. s. f. Durch Erhitzen mit Baryt wird es in Methylamin und Kohlensäure, durch salpetrige Säure in Glycolsäure übergeführt. Mit Eisenchlorid entsteht eine intensiv rothe Färbung.

Der Glycocolläthyläther giebt mit salpetriger Säure den interessanten **Diazoessigester**, $\text{CH}(\text{N}_3)-\text{CO}.\text{OC}_2\text{H}_5$, aus welchem durch eine complicirtere Reaction das Hydrazin, NH_2-NH_2 , dargestellt worden ist (Curtius, Journ. pr. Chem. [2] 38, 396, 472).

Constitution. Im freien Glycocoll dürfte ein inneres Salz vorliegen, entsprechend der Formel $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \\ \diagup \\ \text{CO}.\text{O} \end{smallmatrix}$ (s. Betaïn).

Alkylderivate des Glycocolls sind:

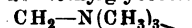
Methylglycocoll



Sarkosin

(Spaltungsprod. des Kreatins u. Caffeïns)

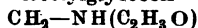
Trimethylglycocoll



Betaïn

(in d. Runkelrübe, verwandt m. Cholin)

Acetylglycocoll



Acetursäure

u. s. f.;

welche alle synthetisch dargestellt worden sind.

Milchsäuren, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, = $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})$.

(Wislicenus, Ann. 128, 1; 166, 3; 167, 302, 346.)

Wie S. 209 dargelegt, können der Theorie nach zwei isomere Milchsäuren existiren: die α - und die β -Oxypropionsäure, oder Aethyliden- und Aethylenmilchsäure. Beide sind bekannt; erstere ist die gewöhnliche Gährungs-Milchsäure. Jedoch existirt noch eine dritte Modification, die Fleisch-Milchsäure, welche mit der α -Säure chemisch identisch, aber physikalisch von ihr verschieden ist.

Die genaue Untersuchung der verschiedenen Milchsäuren und die Erkenntniss ihrer zweiwerthig-einbasischen Natur (früher wurde sie für zweibasisch gehalten) haben viel zur Annahme der Theorie der Atomverkettung beigetragen.

Bildungsweisen: siehe nebenstehende Tabelle.

1. **Aethylidenmilchsäure**, $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}_2\text{H}$. Entdeckt von Scheele. Als Oxypropionsäure erkannt von Kolbe.

Vorkommen im Opium, im Sauerkraut, im Magensaft.

Die **Darstellung** beruht auf der sogenannten Milchsäuregährung des Zuckers (Milchzucker, Rohrzucker, Traubenzucker) sowie verwandter Substanzen (Gummi und Stärke). Dieselbe findet statt bei Gegenwart von faulenden Eiweissstoffen (Käse) unter der Einwirkung von (ovalen) Mikroorganismen

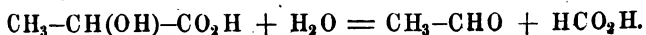
Bildungsweisen (zu S. 214):	der Gährungsmilch- säure	der Aethylenmilch- säure
1. Durch gemässigte Oxydation des	α -Propylenglycols $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—CH}_2\text{(OH)}$	β -Propylenglycols $\text{CH}_2\text{(OH)—CH}_2\text{—CH}_2\text{(OH)}$
2. Durch Austausch von Halogen gegen Hydroxyl aus	α -Chlorpropionsäure $\text{CH}_3\text{—CHCl—CO.OH}$	β -Jodpropionsäure $\text{CH}_2\text{J—CH}_2\text{—CO.OH}$
3. Durch Verseifung (S. 208) des	Aldehydcyanhydrins $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—CN}$	Aethylencyanhydrins $\text{CH}_2\text{(OH)—CH}_2\text{—CN}$
4. Durch Einwirkung von N_2O_5 auf	Alanin $\text{CH}_3\text{—CH(NH}_2\text{)—CO.OH}$	
5. Durch Reduction der	Brenztraubensäure $\text{CH}_3\text{—CO—CO.OH}$	
6. Durch	Milchsäuregährung des Zuckers etc.	

(Milchsäurebakterien) und unter der Bedingung annähernder Neutralität der Lösung. Letztere wird erreicht durch Zusatz von Zinkweiss oder Kreide zum zu vergärenden Gemisch. Die Gährung verläuft unter Kohlensäureentwicklung und ist bei 40 bis 45° in 8 bis 10 Tagen vollendet. Bei längerer Zeitdauer geht sie in Buttersäuregährung (S. 165) über. Die freie Säure wird aus dem milchsäuren Zink durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt.

2. Auch durch Erhitzen von Traubenzucker oder Rohrzucker mit Kalilauge (B. 15, 136) entsteht Milchsäure.

Die Beziehungen der Milchsäure zu den Zuckerarten sind scheinbar sehr einfach, indem z. B. Traubenzucker, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, und Milchsäure, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, polymer sind.

Eigenschaften. Milchsäure ist in wasserfreier Form unbekannt. Beim Eindunsten der Lösung im Exsiccator erhält man einen dicken, nicht krystallisirenden, hygroskopischen, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbaren Syrup, welcher langsam unter Wasserabgabe (festes) Milchsäureanhydrid, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ (s. u.), bildet, bevor noch alles Lösungswasser entfernt ist. Beim Erhitzen geht sie theilweise in Lactid (s. u.) über, theilweise zerfällt sie in Aldehyd, Kohlenoxyd und Wasser. Desgleichen zerfällt sie beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° in Aldehyd und Ameisensäure:



Durch concentrirte Schwefelsäure entsteht statt der letzteren Kohlenoxyd.

Oxydation giebt Essigsäure und Kohlensäure; Bromwasserstoff führt in α -Brompropionsäure, Kochen mit Jodwasserstoff in Propionsäure selbst über.

Calciumlactat, $(C_3H_5O_3)_2Ca + 5H_2O$, mikroskopische, zu Warzen vereinigte rhombische Nadeln. — *Zinklactat*, $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$, glänzende Nadeln. — *Ferrolactat*, $(C_3H_5O_3)_2Fe + 3H_2O$, hellgelbe Nadeln; wird wie das Zinksalz in der Medicin verwendet.

Die *Derivate* der Milchsäure sind denjenigen der Glycolsäure (s. Tab. S. 212) völlig analog. So entspricht die Aethylmilchsäure, $CH_3-CH(OC_2H_5)-CO_2H$, eine dicke, saure, fast unzersezt siedende¹⁾ Flüssigkeit, der Aethylglycolsäure; der Milchsäureäthylester (gleichfalls unzersezt destillirbar) dem Glocylsäureäthylester; das Lactamid (Milchsäureamid),

$CH_3-CH(OH)-CO.NH_2$, dem Glycolamid; das

Alanin, $CH_3-CH(NH_2)-CO.OH$, dem Glycocol. Das Alanin entsteht nach S. 213 aus Aldehydammoniak und Cyanwasserstoff und bildet harte Nadeln von süßlichem Geschmack.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht das Lactylchlorid, $CH_3-CHCl-CO.Cl$ (S. 181), welches sich als Chlorid der α -Chlorpropionsäure mit Wasser zu letzterer und Salzsäure umsetzt. Die genannte Säure ist als Chlorwasserstoffester der Milchsäure aufzufassen.

Anhydride der Milchsäure: 1. **Lactylsäure** (Milchsäureanhydrid), $C_6H_{10}O_5$, analog Glycolsäureanhydrid, gelbe amorphe Masse; 2. **Lactid**, $C_6H_8O_4$, analog Glycolid, Tafeln, Sm.-P. 125°; 3. **Dimilchsäure**, $C_6H_{10}O_5$, alkoholisches Anhydrid, analog Diglycolsäure.

2. **Aethylenmilchsäure, Hydracrylsäure**,
 $CH_2(OH)-CH_2-CO.OH$ (*Wislicenus*, A. 128, 1).

Syrupförmig. Unterscheidet sich von der Milchsäure 1) durch ihr Verhalten bei der Oxydation, wobei sie Kohlensäure und Oxalsäure (nicht Essigsäure) liefert; 2) dadurch, dass sie beim Erhitzen keine Anhydride bildet, sondern in Wasser und Acrylsäure zerfällt:



daher der Name Hydracrylsäure; 3) durch Löslichkeit und Krystallwassergehalt der Salze (*Zinksalz*: $+ 4H_2O$, in Wasser sehr leicht löslich; *Calciumsalz*: $+ 2H_2O$).

¹⁾ Durch Eintritt des Aethyls ist das Hydroxyl gewissermaassen in seiner Wirkung paralytirt; daher gleicht die Aethylmilchsäure weit mehr der Propionsäure als der Milchsäure.

3. **Fleischmilchsäure**, *Paramilchsäure*, *active Aethylidenmilchsäure*, $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—CO}_2\text{H}$ (*Liebig*). Kommt in der Fleischflüssigkeit vor und entsteht bei gewissen Gärungen statt der gewöhnlichen Milchsäure. Ihre Eigenschaften sind fast vollkommen die gleichen wie die der letzteren, z. B. ihre Fähigkeit, Lactid oder Aldehyd zu bilden, jedoch ist sie optisch activ (rechtsdrehend), und ihre Salze weichen von jenen der isomeren Säure etwas ab (*Zinksalz*: $+ 2 \text{H}_2\text{O}$, viel leichter löslich; *Calciumsalz*: $+ 4 \text{H}_2\text{O}$, schwerer löslich als die entsprechenden gewöhnlichen Lactate).

Paramilchsäure und Gährungsmilchsäure sind *physikalisch isomer*. Sie enthalten ein asymmetrisches Kohlenstoffatom; die Theorie lässt mithin eine rechts- und eine linksdrehende Modification voraussehen, deren letztere noch unbekannt ist. Die gewöhnliche Milchsäure enthält beide Modificationen in gleicher Menge und ist daher inactiv. Durch Pilzaussaat (von *Penicillium glaucum*) wird die Linksmodification stärker zerstört als die andere und die inactive Säure somit rechtsdrehend. Vgl. S: 37.

Oxybuttersäuren.

β -Oxybuttersäure, $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$ (Syrup), ist verwandt mit Aldol (s. d.) und Acetessigsäure (s. d.). Eine optisch active (—) Modification ist im diabetischen Harn und im Blut enthalten.

γ -Oxybuttersäure, $\text{CH}_3\text{(OH)—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$, ist nur in Salzen, nicht in freier Form existenzfähig (s. u. Butyrolacton).

α -Oxyisobuttersäure, $(\text{CH}_3)_2\text{C(OH)—CO}_2\text{H}$ (*Wurtz*), entsteht aus Acetoncyanhydrin (S. 147) und heisst daher auch „Acetonsäure“.

Oxyvaleriansäuren.

Einzelne **Amidovaleriansäuren** sind synthetisch dargestellt, andere durch Spaltung von Eiweiss, von Coniin und von Piperidinderivaten erhalten, sowie im Ochsenpankreas aufgefunden worden.

Oxycaprinsäuren.

Ein Derivat der **α -Oxycaprinsäure** (Leucinsäure, *Strecker*) ist das **Leucin**, **α -Amidocaprinsäure**, $\text{CH}_3\text{—[CH}_2\text{]}_3\text{—CH(NH}_2\text{)—CO}_2\text{H}$, welches zu dem Eiweiss (wie andere Amidosäuren) in näherer Beziehung steht und in altem Käse, vielfach im thierischen Organismus (Bauchspeicheldrüse), ferner in Wicken- und Kürbiskeimen etc. vorkommt. Es ist [neben Tyrosin (s. d.)] ein constantes Verdauungsproduct des Eiweiss im Dünndarm, sowie ein ständiges Fäulnisproduct der Eiweisskörper, und entsteht aus letzteren durch Kochen mit Alkalien oder Säuren. Scheint auch

synthetisch dargestellt zu sein. Es bildet fettig glänzende Blättchen. In chemischer Bereitung ist es dem Glycocoll sehr ähnlich; z. B. bildet es auch ein charakteristisches, schwer lösliches blaues Kupfersalz. Das natürliche Leucin ist rechtsdrehend. Auch eine linksdrehende Modification existirt.

Oxystearinsäure, $C_{18}H_{36}O_3$. Entsteht durch Einwirkung kalter concentrirter Schwefelsäure auf Oelsäure. Weisse Masse. Ihr Schwefelsäureester, $C_{18}H_{35}O_2(8O, H)$, hat Bedeutung für die Türkischroth-Färberei.

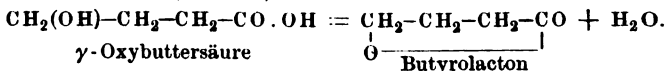
Ungesättigte zweiwerthige einbasische Säuren sind:

Ricinusölsäure, *Oxyölsäure*, $C_{18}H_{34}O_3$ (aus Ricinusöl); kry-
stallinische Masse, Schmelzpunkt 17° , und die isomere

Rapinsäure, $C_{18}H_{34}O_3$ (aus Rüböl).

Anhang: Lactone.

Die γ -Oxysäuren sind in freier Form sehr unbeständig; so dass statt ihrer bei Zusatz einer Säure zu ihren Salzen ein inneres Anhydrid, „Lacton“, entsteht (s. S. 210):



Diese Lactone sind als intramoleculare Anhydride und zwar als innere Ester zu betrachten; der saure Theil des Molecüls esterificirt gewissermaassen den Alkoholtheil desselben.

Die Lactone der γ -Oxysäuren („ γ -Lactone“) sind in Wasser, Alkohol und Aether meist leicht lösliche neutrale Flüssigkeiten von schwach aromatischem Geruch, die unzersetzt destilliren. In Alkalien lösen sie sich zu den Salzen der entsprechenden Oxysäuren; mit Bromwasserstoff bilden sie bromirte Fettsäuren; mit Ammoniak Amidosäuren.

Auch andere Lactone: δ -, β -, selten α -Lactone (von δ -, β - resp. α -Oxysäuren), sind bekannt. Solche verschiedenen Lactone zeigen eigenthümliche Unterschiede in der Leichtigkeit ihrer Bildung und in ihrer Beständigkeit; die γ -Lactone sind die beständigsten.

Bemerkenswerth ist die Bildung von Lactonen durch Erwärmen der isomeren ungesättigten Säuren, $C_nH_{2n-2}O_2$, mit Bromwasserstoff oder mässig concentrirter Schwefelsäure.

Näheres: *Fittig* (und *Schüler*), Ann. 208, 37, 111; 216, 26 u. s. f.

B. Drei- bis sechswerthige einbasische Säuren.

So wie die Glycole durch Oxydation zunächst zweiwerthige einbasische Säuren liefern, welche den Charakter eines einwerthigen Alkohols und einer einbasischen Säure gleichzeitig besitzen, so werden auch die höherwerthigen Alkohole durch

vorsichtige Oxydation zunächst in einbasische Säuren übergeführt, welche gleichzeitig noch den Charakter eines (zwei- etc. -werthigen) Alkohols besitzen: in drei- etc. -werthige einbasische Säuren. Dieselben entsprechen in ihrem Verhalten völlig der Milchsäure, nur sind sie als Alkohole mehrwerthig.

Die Oxydation beruht offenbar auf der Umwandlung einer $-\text{CH}_2.\text{OH}$ -gruppe in Carboxyl; folglich enthalten die entstehenden Säuren noch gleich viele Hydroxyle wie die zu Grunde liegenden Alkohole; diese Zahl wird durch die Bezeichnung „drei-, vier- etc. werthige einbasische Säuren“ wiedergegeben. Die Anzahl der alkoholischen Hydroxyle ist wie bei den mehrwerthigen Alkoholen an der Zahl der durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid einföhrbaren Acetylgruppen zu erkennen.

So wie für die mehrwerthigen Alkohole gilt auch für die Alkoholsäuren die Regel, dass ihre Hydroxyle nur zu je einem an ein Kohlenstoffatom gebunden sind. Ihre Kohlenstoffatomkette ist dieselbe, wie diejenige der Mutterverbindungen.

Die meisten hierhin gehörigen Verbindungen krystallisiren schlecht oder sind gummiartig. Verschiedene dieser Säuren entstehen auch durch vorsichtige Oxydation von Zuckerarten, oder von ungesättigten Säuren, $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ (s. S. 170).

A. Dreiwerthige einbasische Säuren:

Glycerinsäure, Dioxypropionsäure, $\text{C}_3\text{H}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_2\text{H})$.

Entsteht durch vorsichtige Oxydation des Glycerins. Syrupförmig.

Ihr alkoholisches Amin ist das **Serin**, $\text{C}_2\text{H}_3(\text{OH})(\text{NH}_2)(\text{CO}_2\text{H})$, eine dem Glycocoll ähnliche Verbindung, welche sich beim Kochen von Seidenleim mit verdünnter Schwefelsäure bildet.

Dioxystearinsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}(\text{OH})_2\text{O}_2$, entsteht durch vorsichtige Oxydation der Oelsäure, wie Glycerin aus Allylalkohol.

B. Vierwerthige einbasische Säuren:

Erythritsäure, Trioxybuttersäure, $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})_3(\text{CO}_2\text{H})$. Entsteht durch vorsichtige Oxydation des Erythrits und der Lävulose.

C. Fünfwerthige einbasische Säuren:

Saccharinsäure, Tetraoxycaprinsäure, $\text{C}_5\text{H}_7(\text{OH})_4(\text{CO}_2\text{H})$. Entsteht bei der Einwirkung von Kalk auf Trauben- und Fruchtzucker.

Isomere Verbindungen: **Iso- und Metasaccharinsäure** entstehen analog aus Milhzucker. Diese Säuren sind nur in Salzen bekannt, und in Form ihrer Lactone, der „*Saccharine*“, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ (**Saccharin**,

Iso-, Meta-saccharin), welche krystallisiren und isomer mit Stärke etc. sind. Vgl. B. 17, 1302; 18, 2514.

D. Sechswerthige einbasische Säuren:

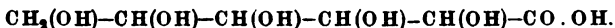
Mannonsäure, Pentaorycapronsäure, $C_5H_6(OH)_5(CO_2H)$. Entsteht durch vorsichtige Oxydation von Mannit. Giebt durch vorsichtige Reduction Mannose.

Arabinosecarbonsäure, $C_5H_{10}O_7$, aus Arabinose, wie Milchsäure aus Aldehyd.

Gluconsäure, $C_6H_{12}O_7$, entsteht analog aus Dextrose, Rohrzucker etc.

Galactonsäure, $C_6H_{12}O_7$, analog aus Milchzucker und Galactose.

Diese vier Säuren sind wahrscheinlich *physikalisch isomer*, und besitzen, da sie in Derivate der normalen Capronsäure überführbar sind, die Constitution:



Unter ihnen besitzen die beiden ersten gerade entgegengesetztes optisches Verhalten und vereinigen sich zu einer inactiven Verbindung.

C. Aldehydalkohole.

1. **Glycolaldehyd**, $CH_2(OH)-CHO$. Nur in Lösung bekannt.

2. **Aldol**, $CH_3-CH(OH)-CH_2-CHO$ (*Wurtz*), ist ein Condensationsproduct des Aldehyds (s. S. 40). Dickes, in Wasser leicht lösliches Oel.

3. **Glycerinaldehyd**, $CH_2(OH)-CH(OH)-CHO$, entsteht durch sehr vorsichtige Oxydation des Glycerins. Er ist nur in Lösung bekannt, reducirt stark und geht durch Condensation in Acrose (s. d.) über.

Auch die *Zuckerarten* (Glycosen und Pentosen) gehören zu den Aldehydalkoholen bzw. Ketonalkoholen. Sie werden später in einem besonderen Abschnitt behandelt.

D. Ketonalkohole.

Acetonalkohol, Acetol, Acetylcarbinol, $CH_3-CO-CH_2.OH$, ist nur in wässriger Lösung bekannt. Er entsteht aus Monobromaceton durch Silberoxyd; ferner aus Traubenzucker durch schmelzendes Kali (B. 16, 837). Reducirt *Fehling'sche* Lösung schon in der Kälte.

Homolog sind **Acetopropylalkohol**, $CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_2.OH$ (B. 22, 1196), und **Acetobutylalkohol**, $CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2.OH$ (B. 21, 735).

E. Zweiwertige Aldehyde.

Glyoxal, $CHO-CHO$ (*Debus* 1856), entsteht aus Alkohol. besser Aldehyd durch gemässigte Oxydation. Weisse, zerfliessliche

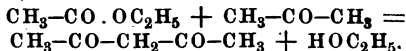
Masse. Besitzt alle charakteristischen Aldehydeigenschaften; da es ein zweiwerthiger Aldehyd ist, vereinigt sich sein Molecül mit zwei Molecülen Natriumbisulfit, und giebt ein Di-cyanhydrin.

Durch concentrirtes Ammoniak entsteht **Glyoxalin** (s. d.).

F. Zweiwerthige Ketone.

Diacetyl, α -Diketobutan, $\text{CH}_3\text{—CO—CO—CH}_3$. Entsteht aus Isonitrosomethylaceton, $\text{CH}_3\text{—C(NO—H)—CO—CH}_3$, durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (indirecter Austausch der Oximgruppe gegen Sauerstoff). Bildet eine gelbgrüne Flüssigkeit vom Siedepunkt 87 bis 88°, deren Dämpfe die Farbe des Chlors besitzen und ähnlich wie Chinon (s. d.) riechen (v. Peelmann, B. 20, 3162, 3213; 21, 1411; Fittig u. Schüler, A. 249, 182). Homologe sind bekannt.

Acetylaceton, $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CO—CH}_3$, entsteht durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Acetylchlorid, besser durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Essigäther und Aceton (siehe Acetessigestersynthese):

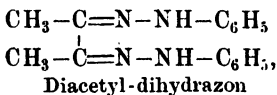


Es bildet eine bei 137° siedende Flüssigkeit. Vgl. B. 22, 1009.

Acetonylaceton, γ -Diketoheptan, $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—CH}_3$, entsteht (indirect) aus Monochloraceton und Acetessigester (B. 17, 2756); ferner aus Diacetbernsteinsäureester (B. 22, 168). Angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 188°.

Diese drei Diketone sind die einfachsten Repräsentanten der α -, β - und γ -Diketone, d. h. derjenigen Diketone, deren Carbonylgruppen (CO) benachbart (α -Stellung) oder durch ein Kohlenstoffatom (β -Stellung) oder durch zwei Kohlenstoffatome (γ -Stellung) getrennt sind.

Als Diketone liefern sie z. B. Mono- und Dioxime, ferner Mono- und Dihydrazone. Derartige Dihydrazone, auch jene von Dialdehyden, z. B.:



bezeichnet man als „Osazone“, also z. B. Diacetyldihydrazon = Diacetyllosazon. Sie entstehen oft auch durch Einwirkung von Hydrazinen auf Ketonalkohole resp. Aldehydalkohole, unter gleichzeitiger Zufuhr eines Atoms Sauerstoff, und sind meist gelb gefärbt.

Die Diketone zeigen die mannigfachsten Condensationsverhältnisse. Die α -Diketone liefern durch Einwirkung von Alkali *Benzolderivate* (s. Chinon); die β -Diketone gehen leicht mit Hydrazinen in *Pyrazolderivate* über (s. d.) und dienen zur Synthese von *Chinolinderivaten*, während die γ -Diketone leicht in *Pyrrrol-Furan-* und *Thiophenderivate* übergehen (s. d.).

Die Constitution dieser Verbindungen ergibt sich meist direct aus ihren Bildungsweisen.

G. Ketonaldehyde.

Acetessigaldehyd, $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CHO}$, ist der Aldehyd der Acetessigsäure (s. u.). Er entsteht als Natriumsalz durch Einwirkung von Aceton auf Ameisensäureäthyläther bei Gegenwart von Natriumäthylat („Condensation“, analog der Bildung des Acetessigesters s. f. S.). In freier Form ist er nicht existenzfähig, sondern polymerisirt sich zu Triacetylbenzol (s. d.), wie Aceton zu Mesitylen. Vgl. B. 21, 1144.

Brenstraubenaldehyd, *Methylglyoxal*, $\text{CH}_3\text{—CO—CHO}$, entsteht aus Isonitrosoaceton wie das Diacetyl (s. o.) aus Methylisonitrosoaceton.

H. Einbasische Aldehydsäuren.

Glyoxalsäure, *Glyoxylsäure*, $\text{CHO—CO}_2\text{H}$.

Vorkommen in ganz grünen Früchten (Weinbeeren, Stachelbeeren etc.). Darstellbar z. B. aus Dichloressigsäure, $\text{CHCl}_2\text{—CO}_2\text{H}$, durch Ueberhitzen mit Wasser. Rhombische Prismen, in Wasser leicht löslich. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Säure wie die meisten Salze enthalten ein Molecül Wasser, was auf die Formel $\text{CH}(\text{OH})_2\text{—CO}_2\text{H}$ hinweist (analog Chloralhydrat, von dem sie durch Austausch von drei Atomen Chlor gegen ein Atom Sauerstoff und die Hydroxylgruppe ableitbar ist).

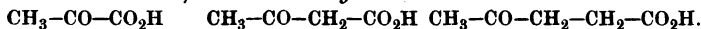
Formylessigsäure, $\text{CHO—CH}_2\text{—COOH}$ (Halbaldehyd der Malonsäure), entsteht als Ester durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Ameisensäure- und Essigsäureester (siehe Acetessigestersynthese). Leicht condensirbar zu Trimesinsäure.

I. Einbasische Ketonensäuren.

Ketonensäuren sind Verbindungen, welche gleichzeitig Säure- und Ketoneigenschaften besitzen, also ausser der Fähigkeit, Salze, Ester etc. zu bilden, auch noch im Stande sind, sich mit Natriumbisulfit zu vereinigen, mit Hydroxylamin Oxime zu bilden (s. S. 148), durch nascirenden Wasserstoff reducirt zu werden

(zu secundären Alkoholsäuren) u. s. f. Die wichtigsten Glieder dieser Classe sind die

Brenztraubensäure, die *Acetessigsäure* und die *Lävulinsäure*:



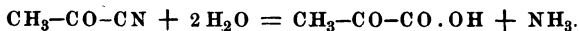
Constitution und Nomenclatur. Die Ketonsäuren sind der Theorie nach charakterisirt durch Vorhandensein von Carboxyl und von — beiderseits an Kohlenstoff gebundenem — Carbonyl (CO). Man kann sie von den einbasischen Fettsäuren derart ableiten, dass man ein Wasserstoffatom ihres Radicals gegen ein Säureradical, R-CO (in obigen Fällen CH₃-CO, Acetyl) ersetzt, wie dies der Name Acetessigsäure zeigt. Die Lävulinsäure heisst hiernach β-Acetpropionsäure, die Brenztraubensäure Acetylameisensäure. Oder man leitet die Ketonsäuren von den Fettsäuren dadurch ab, dass man zwei Wasserstoffatome einer CH₂-gruppe gegen ein Sauerstoffatom ersetzt.

Man bezeichnet den Ort des Sauerstoffatoms durch die Präfixe α, β, γ etc., analog der Nomenclatur der Oxy Säuren (S. 209) und der halogensubstituirten Säuren. Die Brenztraubensäure ist hiernach α-Ketopropionsäure, die Acetessigsäure β-Ketobuttersäure, die Lävulinsäure γ-Keto-N-Valeriansäure (vergl. *Baeyer*, B. 19, 160).

Die *Constitution* der Ketonsäuren ist in der Regel leicht zu bestimmen, entweder durch die Art ihrer Synthese (s. unten) oder durch Ueberführung in die zugehörige Alkoholsäure (Oxy Säure) bekannter Constitution mittelst nascirenden Wasserstoffs (s. unten), u. s. f.

Ueber die Constitution des Acetessigesters vgl. auch S. 226.

Bildungsweisen. 1) α-Ketonsäuren entstehen durch Verseifen der Cyanide der Säureradicale (*Claisen-Shadwell*) (s. S. 181):

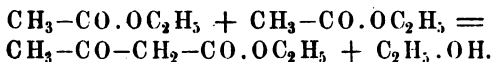


Acetylcyanid

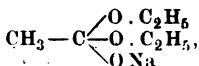
Brenztraubensäure

Diese Bildungsweise erschliesst die Constitution.

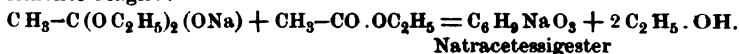
2) *Acetessigsäure* und andere β-Ketonsäuren entstehen in Form ihrer Ester bei der Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat auf Essigsäureäthylester und homologe Ester:



Nach *Claisen* (B. 20, 651) wird durch das zugesetzte (oder bei Anwendung von Natrium secundär in geringer Menge entstehende) Natriumäthylat der Essigäther zunächst in eine *additionelle* Verbindung



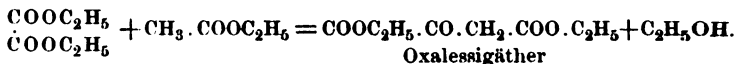
ein Derivat der Orthoessigsäure (S. 200), übergeführt, welches dann mit einem weiteren Molecül Essigäther unter Abspaltung zweier Molecüle Alkohol reagirt:



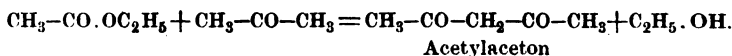
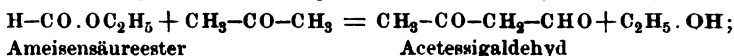
Es entsteht zunächst das Natriumsalz des Acetessigesters, aus welchem dann durch Essigsäure der Ester in Freiheit gesetzt wird.

Bei der Bildung des Acetessigesters wirkt nach Obigem ein Molecül Essigäther auf ein zweites ein. Durch Vermittelung von Natriumäthylat oder Natrium vollziehen sich nun manche Reactionen analoger Art, bei welchen die zwei auf einander reagirenden Molecüle Säureester verschieden sind (W. Wislicenus, A. 246, 306).

So treten Oxaläther und Essigäther zusammen zu Oxalessigäther, dem Ester einer zweibasischen Ketonsäure (s. d.):

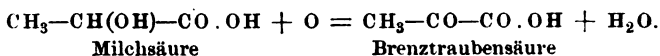


Ferner wirken so Säureester leicht auf Aldehyde oder Ketone ein, unter Bildung von *Ketonaldehyden* oder *Diketonen* (L. Claisen):



3) Höhere Homologe des Acetessigesters (β -Ketonsäuren) sind aus diesem leicht darstellbar durch Einwirkung von Natriumäthylat und Halogenalkylen (s. S. 227).

4) Durch vorsichtige Oxydation von secundären *Alkoholsäuren* entstehen Ketonsäuren:



5) Specielle Bildungsweisen s. u.

Verhalten (s. a. oben):

1) Während die α - und γ -Ketonsäuren beständige und zum Theil sogar destillirbare Flüssigkeiten sind, sind die β -Ketonsäuren in freier Form sehr unbeständig und zerfallen sehr leicht in Kohlensäure und das entsprechende Keton.

2) Durch Reduction gehen die Ketonsäuren in secundäre *Alkoholsäuren* über; bei Verwendung von γ -Ketonsäuren entstehen statt der Alkoholsäuren durch Wasserabspaltung die γ -Lactone.

3) In den Estern der β -Ketonsäuren ist ein Wasserstoffatom leicht *ersetzbar gegen Metalle*; z. B. liefert der Acetessigester, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_5)$, mit Natriumäthylat den *Natracetessigester*, $\text{C}_4\text{H}_4\text{NaO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)$. Sein Verhalten gegen Halogenalkyl (siehe

unten) zeigt, dass das ersetzte Wasserstoffatom der Methylen-
gruppe CH_2 entstammt, entsprechend der Formel:



Diese Ersetzbarkeit erklärt sich durch den acidificirenden Einfluss der zwei an das Methylen direct gebundenen Carbonylgruppen, des Carbonyls der Gruppe $\text{CH}_3\text{—CO}$ und des Carbonyls der Carboxylgruppe. [Man vergleiche die Beziehung des Kohlensäurehydrats CO(OH)_2 zu zwei Molecülen H(OH) .]

4) Synthese höherer β -Ketonsäuren und

5) Spaltung der β -Ketonsäuren unter Bildung von Ketonen oder von Säuren: siehe Acetessigester.

6) Die Ketonsäuren zeigen die verschiedenartigsten *Condensationsreactionen*; die β -Ketonsäuren z. B. liefern mit Anilin Chinolinderivate, mit Phenylhydrazin Pyrazolderivate.

1. **Brenztraubensäure, Pyrotraubensäure**, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$, $= \text{CH}_3\text{—CO—CO}_2\text{H}$, ist eine in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, ziemlich unzersetzt bei 165 bis 170° siedende Flüssigkeit von Essigsäure- und Fleischextractgeruch.

Bildung: 1. durch trockene Destillation von Weinsäure und Traubensäure (daher der Name); 2. durch Oxydation von Milchsäure mit Permanganat; 3. durch Verseifung von Acetylcyanid.

Die Brenztraubensäure ist zur Polymerisation geneigt. Ihre Salze krystallisiren nur schwierig. Nascirender Wasserstoff reducirt zu Aethylidenmilchsäure; hieraus und aus Bildungsweise 3. folgt ihre Constitution. Die den Ketonen eigene Condensirbarkeit (S. 148) ist bei ihr in ausgeprägtem Maasse vorhanden; sie geht dadurch in Benzolderivate (B. 5, 956) oder bei Gegenwart von Ammoniak in Pyridinderivate über. Mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen condensirt sie sich durch Vermittelung von Schwefelsäure wie Ketone (B. 14, 1595).

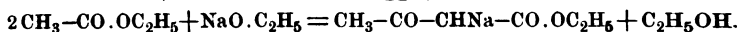
Als Brenztraubensäurederivat ist zu betrachten das **Cystin**, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_4$, das Disulfid (s. Aethyldisulfid) des **Cysteins**, *Amidothiomilchsäure*, $\text{C}_2\text{H}_3(\text{NH}_2)(\text{SH})(\text{CO}_2\text{H})$. Es kommt in Harnsedimenten und Harnsteinen vor (siehe B. 18, 258).

2. α -Ketobuttersäure, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CO—CO}_2\text{H}$. Aehnlich 1.

3. **Acetessigsäure, β -Ketobuttersäure**, $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$. Die freie Säure bildet eine stark saure, mit Wasser mischbare Flüssigkeit, welche schon beim Erwärmen in Aceton und Kohlensäure zerfällt. Sie wird aus ihrem Aethylester (s. unten) durch

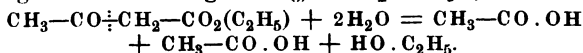
vorsichtige Verseifung dargestellt (B. 15, 1326; 1871). Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid violettroth gefärbt. Das Natrium- oder Calciumsalz ist zuweilen im Harn enthalten (B. 16, 2314). — Man kann die Acetessigsäure auffassen als Acetoncarbonsäure, $C_3H_5O(CO_2H)$.

Ihr Aethylester, **Acetessigester**, $CH_3-CO-CH_2-CO_2C_2H_5$, entsteht in Form seiner Natriumverbindung durch Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat auf Essigsäureäthylester (s. o.; Geuther 1863; Frankland und Duppa):

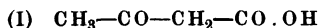


Der aus der Natriumverbindung durch Säurezusatz erhaltene Ester bildet eine in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliche, angenehm obstartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 181^0 und neutraler Reaction. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung violettroth. — Spaltet sich beim Kochen mit Alkali, und zwar liefern verdünntes, wässriges Alkali oder Barytwasser, auch verdünnte Schwefelsäure wesentlich Kohlensäure, Aceton und Alkohol („Ketonspaltung“):

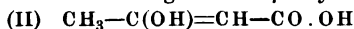
$CH_3-CO-CH_2-CO_2(C_2H_5) + H_2O = CH_3-CO-CH_3 + CO_2 + HO.C_2H_5$; mit sehr concentrirter alkoholischer Kalilösung entstehen hingegen überwiegend 2 Mol. Essigsäure („Säurespaltung“, Wislicenus):



Die Constitution der Acetessigsäure folgt aus ihrer Bildung und ihrem Verhalten. — Neben der Formel



kommt jedoch auch noch die folgende der β -Oxyisocrotonsäure



in Betracht, welche einige Reactionen der Säure besser als (I) erklärt. Man nennt (II) die *Pseudof orm* der Acetessigsäure und nimmt an, dass ein Wasserstoffatom der Methylengruppe sich in labiler Form gebunden finde, derart, dass aus (I) leicht die Gruppierung (II) entstehe und umgekehrt. Nach Laar hätte man für Acetessigsäure beide Formeln anzunehmen: „Tautomerie“, s. Cyanverbindungen, Abschnitt F.

Im Acetessigester ist ein Wasserstoffatom leicht gegen Metalle ersetzbar (Geuther; Conrad, Ann. 188, 269). Beim Eintragen von Natrium entsteht das Natriumsalz unter Wasserstoffentwicklung, desgleichen beim Vermischen der alkoholischen Lösung des Esters mit einer Lösung der berechneten Menge Natriumäthylat: $C_4H_5O_3(C_2H_5) + C_2H_5.ONa = C_4H_4NaO_3(C_2H_5) + C_2H_5.OH$;

dem entsprechend löst sich der Ester in verdünntem Alkali und wird aus der Lösung durch Säure wieder abgeschieden.

Der **Natracetessigester**, $\text{CH}_3\text{—CO—CHNa—CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, bildet lange Nadeln oder eine mattglänzende, lockere, weisse Masse. Das **Kupfersalz** krystallisirt in hellgrünen Nadeln.

Alkylirte Acetessigsäuren. Im Natracetessigester ist das Metall durch Einwirkung von Jod- oder Bromalkyl leicht gegen Alkoholradical ersetzbar, unter gleichzeitiger Bildung von Halogenennatrium. So entstehen z. B.:

Methylacetessigester, $\text{CH}_3\text{—CO—CH(CH}_3\text{)—CO}_2\text{(C}_2\text{H}_5\text{)}$; **Aethylacetessigester** u. s. f. In diesen Verbindungen lässt sich nun nochmals Wasserstoff gegen Natrium und sodann wie oben gegen Alkyl ersetzen, so dass zweifach alkylirte Acetessigester sich bilden, z. B.:

Dimethylacetessigester, $\text{CH}_3\text{—CO—C(CH}_3\text{)}_2\text{—CO}_2\text{(C}_2\text{H}_5\text{)}$; **Methyläthylacetessigester**, $\text{CH}_3\text{—CO—C(CH}_3\text{)(C}_2\text{H}_5\text{)—CO}_2\text{(C}_2\text{H}_5\text{)}$.

Diese Alkylacetessigester sind ihrer Muttersubstanz vollkommen ähnlich; auch sie können entweder „Ketonspaltung“ oder „Säurespaltung“ (s. o.; A. 190, 275) erleiden. Die eingetretenen Alkyle finden sich bei ersterer Spaltung in dem Acetonreste des Molecüls, bei letzterer in einem der beiden entstehenden Säuremolecüle; d. h. man erhält entweder Alkylaceton (Homologe des Acetons) oder Alkylelessigsäure (Homologe der Essigsäure). So hat man ein *ausgezeichnetes Verfahren zur Synthese von einfach oder zweifach alkylirten Ketonen oder Säuren*:

1. $\text{CH}_3\text{—CO—CRR}'\div\text{CO}_2\text{(C}_2\text{H}_5\text{)} + \text{H}_2\text{O} =$
 $\text{CH}_3\text{—CO—CHRR}' + \text{HO.C}_2\text{H}_5 + \text{CO}_2$;
2. $\text{CH}_3\text{—CO}\div\text{CRR}'\text{—CO}_2\text{(C}_2\text{H}_5\text{)} + 2\text{H}_2\text{O} =$
 $\text{CH}_3\text{—CO.OH} + \text{CHRR}'\text{—CO}_2\text{H} + \text{HO.C}_2\text{H}_5$.

(R, R' = Alkoholradicale. Man vergleiche *Wislicenus* und seine *Schüler*, Ann. 186, 161 ff.)

In analoger Weise kann man statt Alkyl Säureradicale in den Acetessigester einführen, wodurch die mannigfaltigsten Verbindungen entstehen; z. B. durch Acetylchlorid: **Diacetessigester**, $(\text{CH}_3\text{—CO})_2\text{CH—CO}_2\text{(C}_2\text{H}_5\text{)}$; durch Chlorkohlensäureester, $\text{Cl—CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (s. d.): **Acetylmalonsäureester**, $(\text{CH}_3\text{—CO)—CH(CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{)}_2$; durch Monochloressigester, $\text{CH}_2\text{Cl—CO}_2\text{(C}_2\text{H}_5\text{)}$: **Acetylbernsteinsäureester**, $\text{CH}_3\text{—CO—CH(CH}_2\text{—CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{)(CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{)}$ (siehe Malonsäure und Bernsteinsäure; Synthese zweibasischer Säuren) u. s. f. — Durch Einwirkung von Jod auf Natracetessigester tritt folgende Reaction ein:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CO—CHNa—CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3\text{—CO—CHNa—CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} + \text{J}_2 = \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CO—CH—CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3\text{—CO—CH—CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} + 2 \text{NaJ},$$
 und es entsteht der durch seine Umwandlungen interessante **Diacetylbernsteinsäureester**.

Durch Austausch von Wasserstoff der Methylengruppe gegen Chlor entstehen die gleichfalls sehr reactionsfähigen **Chlor-** und **Dichloracetessigester**.

Die beiden Methylene Wasserstoffatome sind ferner gegen die Isotrioxosäure (=N.OH, durch salpetrige Säure) und die Imidgruppe NH austauschbar. Vergl. Ann. 226, 294.

4. **Lävulinsäure**, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$, = $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$. Blätterige Krystalle; Schmelzpunkt 33° ; Siedepunkt 239° . Entsteht aus Rohrzucker, Lävulose, Cellulose, Gummi, Stärke und anderen Kohlenhydraten durch Einwirkung von Säuren (Ann. 175, 181; 206, 207), und ist auch synthetisch dargestellt. Findet beim Textildruck, zur Bereitung des Antithermins (s. d.) etc. Verwendung.

X. Zweibasische Säuren.

Zweibasische Säuren sind solche, welche mit einwerthigen Basen zwei Reihen von Salzen, saure und neutrale, desgleichen zwei Reihen von Estern, Chloriden, Amiden etc. zu bilden vermögen. Die zweibasischen Säuren im engeren Sinne sind theoretisch durch das Vorhandensein zweier Carboxyle im Molecul charakterisirt.

Diese Säuren können entweder *reinen Säurecharakter* besitzen oder wieder *gleichzeitig* auch die *Eigenschaften* von *Alkoholen* entwickeln, wie die Milchsäure; sie enthalten im letzteren Falle noch alkoholische Hydroxyle. Man unterscheidet daher *zweiwerthige zweibasische* und *drei-, vier- etc. -werthige zweibasische Säuren*. Auch können dieselben wieder sowohl gesättigte wie ungesättigte Verbindungen sein.

Endlich können zweibasische Säuren auch gleichzeitig noch Aldehyde, Ketone und dergl. sein.

Die zweibasische Kohlensäure wird später für sich betrachtet werden.

A. Gesättigte zweiw. zweibas. Säuren, $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$.

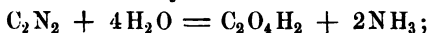
Oxalsäure	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$,	Adipins.	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$,	Sebacinsäure	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$.
Malonsäure	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$,	Pimelins.	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$,	Brassylsäure	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$.
Bernsteins.	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$,	Korksäure	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$,	Roccellsäure	$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_4$.
Brenzweins.	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$,	Lepargyls.	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$,	Dicetylmalons.	$\text{C}_{35}\text{H}_{68}\text{O}_4$.

Die Oxalsäure ist zu betrachten als die isolirte Gruppe Carboxyl, $(\text{CO} \cdot \text{OH})_2$. Ihre Homologen sind Dicarbonsäuren der Paraffine, also Malonsäure gleich Methandicarbonsäure, $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$ etc.

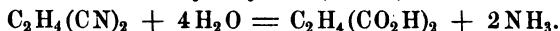
Die Säuren dieser Reihe sind feste krystallisirte Verbindungen von stark saurem Charakter, die in Wasser meist leicht löslich sind. Beim Erhitzen für sich tritt meist Anhydridbildung oder Kohlensäureabspaltung ein (s. S. 230); hingegen sind sie im Vacuum meist unzersetzt flüchtig.

Bildung. 1. Durch Oxydation der diprimären Glycole (s. Tabelle S. 206); ferner durch Oxydation von primären Oxy-säuren und überhaupt von vielen complicirteren Verbindungen, so von Fetten, Fettsäuren und Kohlenhydraten.

2. Aus den zugehörigen Nitrilen durch Verseifung. So entsteht Oxalsäure aus Cyan:



Bernsteinsäure aus Aethylencyanid (S. 195):



Da das Aethylencyanid ein Glycolabkömmling ist, so repräsentirt seine Ueberführung in Bernsteinsäure die Synthese einer um zwei Kohlenstoffatome reicheren Säure aus einem Glycol, d. i. den Austausch von zwei Hydroxylen gegen zwei Carboxyle, oder indirect die Vereinigung von Aethylen mit zwei Carboxylen.

2^a. Durch Verseifung der Cyanfettsäuren (s. S. 175), mit-hin aus den halogensubstituirten Fettsäuren. So liefert die Chlor- (Cyan-) -essigsäure (s. S. 176) Malonsäure (S. 233); die β -Jod- (Cyan-) -propionsäure die gewöhnliche, die α -Jod- (Cyan-) -propionsäure die Aethyliden-Bernsteinsäure (S. 235).

Es kann demnach aus jeder Oxyssäure durch Austausch von Hydroxyl gegen Carboxyl, also indirect aus einer Fettsäure durch Eintritt von Carboxyl an die Stelle von Wasserstoff eine zweibasische Säure resultiren.

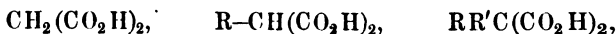
3. Homologe der Malonsäure können durch eine Folge von Reactionen, welche völlig den Acetessigestersynthesen entsprechen, aus der Malonsäure dargestellt werden (S. 233).

3^a. Auch durch Acetessigestersynthesen gelangt man zu zweibasischen Säuren; die S. 227 erwähnte „Acetylmalonsäure“ und „Acetylbernsteinsäure“ liefern durch Abspaltung des Acetyls („Säure-spaltung“) Malonsäure resp. Bernsteinsäure.

4. Weitere Bildungsweisen siehe bei Bernsteinsäuren.

Die **Constitution** der Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$ ist durch die mit-getheilten Bildungsweisen, zumal durch 2. und 3., in der Regel

sehr leicht zu erschliessen. Hiernach hat man zu unterscheiden die „eigentlichen Malonsäuren“: Malonsäure und ihre alkylirten Abkömmlinge (S. 233), deren zwei Carboxylgruppen mit einem Kohlenstoffatom verbunden sind:



von der gewöhnlichen Bernsteinsäure und ihren Homologen, welche die Carboxyle an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden enthalten.

Die mit den beiden Hydroxylen verbundenen zweiwerthigen Säurereste, $\text{C}_2\text{O}_2 = \text{„Oxalyl“}$, $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2 = \text{„Malonyl“}$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2 = \text{„Succinyl“}$, nennt man die *Radiale* der zweibasischen Säuren.

Isomerien. Von Oxalsäure und Malonsäure sind Isomere weder theoretisch möglich, noch bekannt. Hingegen giebt es zwei Bernsteinsäuren, $\text{CH}_2-\text{CO}.\text{OH}$ und $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$. Erstere entspricht dem Aethylenchlorid, letztere dem Aethidenchlorid, aus denen man sie durch Austausch der zwei Chloratome gegen zwei Carboxyle ableiten kann; man nennt sie daher „Aethylen- und Aeth(yl)idenbernsteinsäure“.

Da Aethylencyanid aus Aethylenchlorid darstellbar ist, so ist diese Ableitung der Aethylenbernsteinsäure gleichzeitig eine experimentelle; nicht aber jene der isomeren Säure, da überhaupt mehrere an dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen Chloratome (wie im Aethidenchlorid) nicht gegen Cyan austauschbar sind.

Verhalten. Die zweibasischen Säuren, und zwar diejenigen, deren Carboxyle sich an verschiedenen Kohlenstoffatomen befinden, liefern zum Theil durch Austritt eines Molecüls Wasser intramoleculare Anhydride.

Solche Anhydride entstehen theils direct beim Erhitzen, theils durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Acetylchlorid oder Kohlenstoffoxychlorid auf die Säuren (B. 10, 1881; 17, 1285). Mit Wasser treten sie langsam wieder zu den Hydraten zusammen.

Die „Malonsäuren“ (s. o.) hingegen verlieren beim Erhitzen Kohlensäure und geben einbasische Fettsäuren; so die Malonsäure Essigsäure. Die Oxalsäure zerfällt analog in Kohlensäure und Ameisensäure.

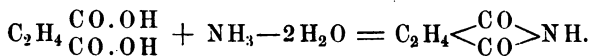
Man vergleiche die analoge Bildung von Methan aus Essigsäure.

Die Derivate der zweibasischen Säuren (Ester, Amide etc.) zeigen ganz den Charakter der analogen Derivate der einbasischen Fettsäuren, zumal deren leichte Verseifbarkeit. Uebersicht:

Derivate:	Salze	Ester	Chloride	Amide
Saure	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{O}_2 \text{ O Na} \\ \text{O H} \end{array}$ saures oxal- saures Natron	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{O}_2 \text{ O C}_2\text{H}_5 \\ \text{O H} \end{array}$ Aethyloxal- säure	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{O}_2 \text{ Cl} \\ \text{O (H)} \end{array}$ (nur in Deri- vaten bekannt)	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{O}_2 \text{ N H}_2 \\ \text{O H} \end{array}$ Oxaminsäure
Neutrale	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{O}_2 \text{ O Na} \\ \text{O Na} \end{array}$ neutrales oxal- saures Natron	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{O}_2 \text{ O C}_2\text{H}_5 \\ \text{O C}_2\text{H}_5 \end{array}$ Oxaläther	$\begin{array}{c} (\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2) \text{ Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$ Succinyl- chlorid	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{O}_2 \text{ N H}_2 \\ \text{N H}_2 \end{array}$ Oxamid

Wie bei den Glycolen tritt eine Complication nur insofern ein, als auch gemischte Derivate existiren, welche z. B. zum Theil Ester, zum Theil Amid sind (s. Oxamäthan, S. 233), und weiter insofern, als manche Säuren Imide zu bilden vermögen.

Solche Imide leiten sich von den sauren Ammoniaksalzen der Säuren durch Austritt von zwei Moleculen Wasser ab:



Bernsteinsäure

Succinimid

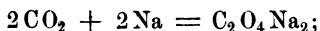
Sie sind gleich wie die Amide leicht verseifbar.

Oxalsäure, *Kleesäure*, *acidum oxalicum*, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Schon sehr lange bekannt; von *Scheele* genauer untersucht.

Vorkommen: in vielen Pflanzen, zumal *Oxalis acetosella*, Sauerklee (daher der Name), und *Rumex*arten (als KHC_2O_4); in *Boletus*arten (frei), in *Salicornia*arten (als $\text{C}_2\text{O}_4\text{Na}_2$); als Kalksalz in der Rhabarberwurzel etc.

Bildung (s. a. S. 229): 1) durch directe Vereinigung von Kohlensäure und Natrium bei 360° :



2) bei raschem Erhitzen von ameisensaurem Natron auf höhere Temperatur:



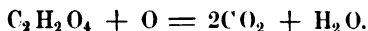
3) durch Oxydation von Zucker, Stärke etc. mit Salpetersäure, oder von Cellulose durch Schmelzen mit Kali- und Natronhydrat (so dargestellt).

Ihre häufige Bildung bei oxydativen Processen erklärt sich durch ihre nahen Beziehungen zur Kohlensäure, dem Endproduct aller Oxydation.

Die Oxalsäure bildet feine, durchsichtige, monokline Prismen, die an der Luft verwittern, und in Wasser leicht, auch in Alkohol ziemlich leicht löslich sind. Bei 100° verlieren sie das Krystallwasser, und es hinterbleibt die wasserfreie Säure, $C_2O_4H_2$; dieselbe ist sublimierbar, zerfällt jedoch bei raschem Erhitzen in Kohlensäure und Ameisensäure (S. 160), resp. in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser. Die letzteren Producte entstehen auch beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure:



Gegen Salpetersäure und Chlor ist die Oxalsäure beständig; durch Kaliumpermanganat oder Braunstein in saurer Lösung wird sie zu Kohlensäure oxydirt:



Salze und Derivate. Die **Alkalisalze** (saure und neutrale) sind in Wasser leicht löslich. Das „*Kleesalz*“ des Handels ist ein Gemisch eines sauren und eines übersauren Kalisalzes, $C_2O_4HK + C_2O_4H_2 + 2H_2O$ (s. S. 156).

Das **Calciumsalz**, $C_2O_4Ca + H_2O$ (oder $3H_2O$), ist in Wasser und Essigsäure unlöslich und zum Nachweis des Kalks, wie der Oxalsäure geeignet.

Das **oxalsäure Antimonoxyd** wird wie Brechweinstein in der Färberei als Beize benutzt.

Das **Ferrokaliunoxalat**, $(C_2O_4)_2FeK_2 + H_2O$, dient in der Photographie als kräftiges Reductionsmittel („Oxalat-Entwickler“).

Oxalsäureäthylester, *Oxaläther*, $C_2O_4(C_2H_5)_2$, direct aus den Componenten darstellbar, ist flüssig, **Oxalsäuremethylester**, $C_2O_4(CH_3)_2$, fest (Tafeln, Schmelzpunkt 51°); beide destilliren unzersetzt, besitzen aromatischen Geruch und sind leicht verseifbar. Durch partielle Verseifung entsteht z. B. **äthyloxalsäures Kali**, $C_2O_4(C_2H_5)K$, aus welchem sowohl die freie, leicht verseifbare **Äthyloxalsäure**, $C_2O_4(C_2H_5)H$, als auch deren Chlorid, **Äthyloxalylchlorid**, $CO_2(C_2H_5)-COCl$, leicht darstellbar sind. Ein normales **Chlorid der Oxalsäure**, $C_2O_2Cl_2$, existirt nicht. Durch Einwirkung von 2 Mol. Ammoniak liefert der Oxaläther Oxamid, von 1 Mol. Ammoniak das gemischte Derivat Oxamäthan (s. u.), analog der Bildungsweise 4. der Amide (S. 184).

Oxamid, $C_2O_2(NH_2)_2$, das normale Amid der Oxalsäure, entsteht z. B. durch Destillation von Ammoniumoxalat (vergl. S. 183); ferner aus Cyan durch partielle Verseifung. Weisses krystallinisches Pulver. Als Amid ist es leicht verseifbar, und durch Entziehung von Wasser in Cyan überführbar, u. s. f.

Oxaminsäure, $C_2O_2(NH_2)(OH)$, das saure Amid (Aminsäure) der Oxalsäure, entsteht durch Erhitzen von Monoammoniumoxalat. Es bildet ein in kaltem Wasser schwer lösliches, krystallinisches Pulver.

Oxamäthan, *Oxaminsäure-Aethylester*, $CO(NH_2) \cdot CO \cdot OC_2H_5$ (s. o.), weisse Prismen. — Dem Oxamid entspricht das S. 120 erwähnte

Dimethyloxamid, $CO(NHCH_3) \cdot CO(NHCH_3)$, dem Oxamäthan der daselbst erwähnte

Dimethyloxaminsäureäthylester, $CO(N[CH_3]_2) \cdot CO \cdot OC_2H_5$. Durch Phosphorpentachlorid geht das Oxamäthan über in den **Cyan-kohlensäureäther**, $CN \cdot CO \cdot OC_2H_5$, eine scharf riechende Flüssigkeit, welche als halbseitiges Nitril der Oxalsäure zu betrachten ist.

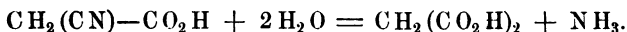
Oximid, $\begin{matrix} CO \\ | \\ CO \end{matrix} > NH$, entsteht aus Oxaminsäure durch Phosphorpentachlorid. Farblose, in kaltem Wasser sehr wenig lösliche Prismen von neutraler Reaction. Wird durch heisses Wasser schnell verseift, durch Ammoniak in Oxamid übergeführt (B. 19, 3228).

Auch **Amid**-, **Imidchloride** etc. der Oxalsäure sind bekannt.

Malonsäure, $C_3H_4O_4 = CH_2(CO_2H)_2$. *Vorkommen*: in der Runkelrübe.

Bildung. 1) Bei der Oxydation von Aepfelsäure durch Chromsäure (daher der Name); 2) durch Verseifung des Malonylharnstoffs (s. d.) (*Baeyer*);

3) durch Verseifung der Cyanessigsäure (*Kolbe, Müller*; s. Ann. 131, 348; 204, 121):



Malonsäure bildet grosse Blätter oder Tafeln, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Schmelzpunkt 132° . Spaltung beim Erhitzen: s. S. 230.

Malonsäureäthylester, *Malonester*, $CH_2(CO \cdot OC_2H_5)_2$. Dieser, direct durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine Lösung von Cyanessigsäure in absolutem Alkohol darstellbare Ester, eine schwach aromatisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 198° , hat bemerkenswerthe Aehnlichkeit mit dem Acetessigester. In ihm ist nämlich, ganz wie beim Acetessigester, der Wasserstoff der Methylengruppe durch den Einfluss der an dieselbe gebundenen Carbonyl CO ersetzbar gegen Natrium, und der entstehende Natriummalonsäureester tauscht beim Behandeln mit Jodalkyl das Metall mit Leichtigkeit gegen Alkyl aus. Dadurch entstehen Methyl-, Aethyl-, Propyl- etc. -malonsäureester (d. i. höhere Homologe des Malonsäureäthylesters). In diesen kann in genau analoger Weise auch das zweite Wasser-

stoffatom gegen Natrium und somit gegen Alkyl ausgetauscht werden, wodurch Dialkylmalonsäuren sich bilden. Es ist dies eine *wichtige Darstellungsmethode der höheren zweibasischen Säuren*, welche auch in complicirteren Fällen noch anwendbar ist: „*Malonester-Synthese*“. Vgl. *Conrad u. Bischoff*, Ann. **204**, 121.

Durch Abspaltung von Kohlensäure erhält man aus den alkylirten Malonsäuren höhere einbasische Säuren, z. B. aus N.-Propylmalonsäure die normale Valeriansäure:



Auf diese Weise sind die höheren einbasischen Säuren indirect synthetisch darstellbar; s. S. 156, 10a.

Beim Erhitzen von Malonester mit seiner Natriumverbindung entsteht ein Derivat des Phloroglucins (s. d. und B. **18**, 3454).

Der **Chlormalonsäureester**, $\text{CHCl}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, flüssig, Siedepunkt 222° , findet zu analogen Synthesen Verwendung und reagirt im Uebrigen ähnlich wie Chloressigsäureester.

Bernsteinsäuren. 1) **Gewöhnliche Bernsteinsäure**, *Aethylenbernsteinsäure*, *symmetr. Aethandicarbonsäure*, *acidum succinicum* (von *succinum* = Bernstein), $\text{CO}_2\text{H—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$. Schon lange bekannt. Zusammensetzung von *Berzelius* ermittelt. *Vorkommen*: im Bernstein, einigen Harzen und Braunkohlen, in vielen Compositen, in Papaverarten, in unreifen Weintrauben, im Urin, im Blut etc.

Bildung. a) Aus Aethylencyanid nach 2), S. 229.

b) Aus β -Jod-(Cyan-)-propionsäure nach 2a), S. 229.

c) Durch Reduction von Fumar- und Maleinsäure, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$.

d) Durch Erhitzen ihrer Oxysäuren, Äpfelsäure oder Weinsäure (s. d.), mit Jodwasserstoff, auch durch gewisse Gährungen derselben, z. B. aus ersterer nach der Gleichung:



e) Als Nebenproduct bei der geistigen Gährung des Zuckers (S. 87).

f) Durch Oxydation von Fetten, Fettsäuren, Paraffinen mit Salpetersäure.

Darstellung. Aus äpfelsaurem Kalk nach d) durch Gährung, oder durch Destillation von Bernstein.

Die Bernsteinsäure bildet monokline Säulen oder Tafeln von schwach saurem, unangenehmem Geschmack; sie ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Schmelzpunkt 185° ; Siedepunkt 235° ; bildet beim Destilliren Bernsteinsäureanhydrid (lange Nadeln). Electrolyse s. S. 56. Gegen Oxydationsmittel sehr beständig.

Von bernsteinsäuren *Salzen* wird das beim Versetzen von Eisenoxydsalzen mit bernsteinsäurem Ammoniak entstehende basische Ferrisalz zur Trennung des Eisens von Aluminium in der Analyse benutzt. Das Kalksalz ist in Wasser löslich.

Die *Derivate* der Bernsteinsäure entsprechen völlig jenen der Oxalsäure, z. B. **Succinaminsäure**, $C_2H_4(CO_2H)(CO.NH_2)$, analog Oxaminsäure; nur kennt man auch das normale Chlorid, **Succinylchlorid**, $C_2H_4(COCl)_2$, das Analogon des Acetylchlorids in allen wesentlichen Eigenschaften (vgl. übrigens B. 21, R. 610).

Succinimid, $C_2H_4 < \begin{smallmatrix} C \\ O \end{smallmatrix} > NH$ (rhomb. Tafeln), entsteht durch Erhitzen von (saurem) bernsteinsäurem Ammoniak. Die basischen Eigenschaften des Ammoniaks sind in ihm durch den Einfluss der zwei Carbonylgruppen des Säureradicals derart modificirt, dass der Imidwasserstoff gegen Metalle ersetzbar ist.

Mono- und Dibrombernsteinsäure, $C_2H_3Br(CO_2H)_2$ und $C_2H_2Br_2(CO_2H)_2$, sind leicht direct darstellbar und zur Synthese der Oxybernsteinsäuren von Wichtigkeit.

Durch Einwirkung von Natrium auf Bernsteinsäureäthylester entsteht der mit den Benzolderivaten (s. d.) nahe verwandte **Succinylbernsteinsäureester**, $C_6H_6O_2(CO_2C_2H_5)_2$.

Acetyl- und Diacetylbernsteinsäureester: s. S. 227 u. 228.

2) **Isobernsteinsäure**, *Aethylidenbernsteinsäure*,

$CH_3-CH(CO_2H)_2$. Bildung z. B. durch Malonestersynthese oder aus α -Chlor- (Jod-) -propionsäure (S. 234 und 229). Nadeln oder Prismen; zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und Propionsäure (bildet kein Anhydrid, s. S. 230).

Brenzweinsäuren, $C_3H_6(CO_2H)_2$. Die vier der Theorie entsprechenden Säuren sind bekannt, z. B.:

1) **Glutarsäure**, $CO_2H-CH_2-CH_2-CH_2-CO_2H$, *normale Brenzweinsäure*, ist u. A. indirect aus der Glutaminsäure (S. 240) dargestellt worden. Sie ist interessant wegen ihrer Beziehung zum Piperidin (s. d.).

2) **Brenzweinsäure**, $CO_2H-CH_2-CH(CH_3)-CO_2H$, *Methylbernsteinsäure*, entsteht u. A. bei der trockenen Destillation von Weinsäure (neben Brenztraubensäure), ferner durch Acetessigestersynthese u. s. f. Kleine trikline Prismen vom Schmelzpunkt 112° . Bildet ein Anhydrid.

Die **höheren Homologen** (s. Uebersicht S. 228) entstehen besonders durch Oxydation von Fetten, Oelen, Kork (Korksäure) etc. mit Salpetersäure neben Bernstein- und Oxalsäure; die *Adipinsäure* ferner durch Oxydation von Tetrahydro- α -naphtylamin (s. d.).

Die **symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren** weisen interessante Fälle von Stereoisomerie auf.

B. Ungesättigte zweibasische Säuren, $C_n H_{2n-4} O_4$.

Fumarsäure	} $C_2 H_2 (C O_2 H)_2$	Itaconsäure	} $C_3 H_4 (C O_2 H)_2$
Maleinsäure		Citraconsäure	
		Mesaconsäure	
Hydromuconsäure	} $C_6 H_8 O_4$	Teraconsäure	$C_7 H_{10} O_4$
Pyrocinchonsäure		etc.	

Die ungesättigten stehen zu den gesättigten zweibasischen Säuren in der gleichen Beziehung wie die Acrylsäure zur Propionsäure. Als Säuren bilden sie analoge Abkömmlinge wie die Säuren $C_n H_{2n-2} O_4$; als ungesättigte Verbindungen haben sie ausserdem die Fähigkeit, sich mit zwei Atomen Wasserstoff oder Halogen, oder einem Molecül Halogenwasserstoff zu verbinden.

Bildung. 1) Aus den zweibasischen Oxyssäuren (s. Aepfelsäure) durch Wasserabspaltung. Die Aepfelsäure liefert bei der Destillation Wasser, Fumarsäure und Maleinsäureanhydrid; letzteres geht über, erstere bleibt im Rückstande:



Die Citronensäure bildet in ähnlicher Weise Kohlensäure, Wasser, Itaconsäure und Citraconsäureanhydrid.

2) Aus den Monohalogensubstitutionsproducten der Bernsteinsäure und ihrer Homologen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff; so giebt Monobrombernsteinsäure Fumarsäure ($C_4 H_5 Br O_4 - H Br = C_4 H_4 O_4$).

2a) Aus den analogen Disubstitutionsproducten durch Abspaltung des Halogens.

Die **Isomerien** der Säuren $C_n H_{2n-4} O_4$ sind von hohem Interesse (s. f. S.).

Constitution. Die Säuren dieser Reihe können als Dicarbonsäuren der Olefine betrachtet werden, so die Fumar- und Maleinsäure, $C_2 H_2 (C O_2 H)_2$, als solche des Aethylens u. s. f. Ihre erste Bildungsweise (s. o.) entspricht ganz der Bildung des Aethylens aus Alkohol oder derjenigen der Acrylsäure aus Aethylenmilchsäure, die zweite der Bildung von Aethylen aus Aethyljodid.

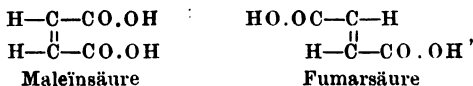
Maleinsäure, $C_4 H_4 O_4$, bildet grosse Prismen von kratzend saurem, ekelerregendem Geschmack, die in kaltem Wasser sehr leicht löslich sind. Sie destillirt unzersetzt unter theilweisem Uebergang in Maleinsäureanhydrid, $C_2 H_2 (C O)_2 O$. Sie ist bequem darstellbar durch Erhitzen des Acetylderivats der Aepfelsäure (s. S. 238, u. B. 14, 2791).

Die isomere **Fumarsäure** findet sich in *Fumaria officinalis*, verschiedenen Pilzen, in den Trüffeln, im isländischen Moos etc. Sie entsteht aus Maleinsäure durch längeres Erhitzen auf 130° , sowie unter dem Einfluss von Bromwasserstoff und anderen Säuren. Sie bildet kleine, stark und rein sauer schmeckende Prismen, und ist in kaltem Wasser fast unlöslich. Sie sublimirt gegen 200° unter Bildung von Maleinsäureanhydrid.

Beide Säuren sind durch Behandeln ihrer Silbersalze mit Alkyljodid in ihre Ester überführbar. Letztere stehen in analoger naher Beziehung zu einander; **Maleinsäureäthylester** wird z. B. durch Erwärmen mit Jod in **Fumarsäureester** verwandelt, und letzterer entsteht direct bei der Esterification der Maleinsäure durch Chlorwasserstoff in Alkohol.

Mit nascirendem Wasserstoff geben beide Säuren dieselbe (die gewöhnliche) Bernsteinsäure, und enthalten mithin dieselbe Kohlenstoffkette, woraus sich für beide dieselbe Constitutionsformel, $\text{CO}_2\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$, ergibt.

Die beiden Säuren sind daher stereoisomer. Man giebt ihnen nach *van't Hoff* unter Anwendung der S. 24 besprochenen abgekürzten Bezeichnung die folgenden Formeln:



welche die Neigung der Maleinsäure zur Anhydridbildung durch die „correspondirende“ Stellung der Carboxylgruppen zu erklären gestatten.

An der Hand dieser Anschauung finden die Uebergänge von der Maleinsäure zur Fumarsäure und umgekehrt eine lichtvolle Erklärung (*Wislicenus*, in seiner S. 21 citirten Broschüre). Vergleiche auch *Kekulé*, A. Suppl. I, 129; II, 111; *Fittig*, Ann. 188, 95; 195, 56; 216, 77; *Anschütz*, Ann. 239, 161 u. s. f.

Anhang. Acetylendicarbonsäure, $\text{CO}_2\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$, entsteht aus Dibrombernsteinsäure durch Abspaltung von Bromwasserstoff. Tafeln, Schmelzpunkt 175° . Geht leicht in Propargylsäure über unter Abspaltung von Kohlensäure.

Diacetylendicarbonsäure, $\text{CO}_2\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$, und

Tetracetylendicarbonsäure,

$\text{CO}_2\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ (*Baeyer*, B. 15, 2695; 18, 678, 2269), zeigen mit wachsender Kettenlänge zunehmende Tendenz zu explodiren (vergl. Acetylenkupfer). Theorie der Explosion: *Baeyer*, B. 18, 2277.

C. Dreiwerthige zweibasische Säuren, $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_3$.

1. **Tartronsäure**, *Oxymalonsäure*, $\text{CH}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})_2 = \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5$. In Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, grob-

Prismen (+ $\frac{1}{2}$ H₂O), die nicht unzersetzt destilliren, sondern beim Erhitzen in Kohlensäure und Glycolid zerfallen.

Bildung. 1. Als Oxymalonsäure aus Monochlormalonsäure durch Austausch von Chlor gegen Hydroxyl.

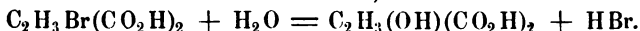
2. Als Derivat des dreiwerthigen Glycerins aus diesem durch Oxydation mit Kaliumpermanganat.

3. Aus der zugehörigen Ketonensäure, der Mesoxalsäure, CO(CO₂H)₂ (S. 244), durch Reduction, wie Milchsäure aus Brenztraubensäure.

Darstellung. Durch (freiwillige) Zersetzung der sogenannten Nitroweinsäure (S. 243, *Dessaignes*; Zwischenproduct ist Dioxysäure, *Kekulé*); oder aus Chloralcyanhydrat (B. 18, 2852).

2. **Aepfelsäure**, *Oxybernsteinsäure*, *Acidum malicum* (*Scheele* 1785), C₄H₆O₅, = C₂H₃(OH)(CO₂H)₂, = CO₂H—CH₂—CH(OH)—CO₂H. **Vorkommen.** Im Pflanzenreiche weit verbreitet, so in unreifen Aepfeln, Weintrauben, Vogelbeeren, in der Berberitze, den Quitten, den Crassulaceen etc.

Bildung. 1. Als Oxybernsteinsäure aus Monobrombernsteinsäure durch feuchtes Silberoxyd:



2. Durch Reduction von Weinsäure oder Traubensäure mit Jodwasserstoff.

3. Aus Asparaginsäure oder Asparagin durch salpetrige Säure.

4. Aus Fumar- oder Maleinsäure durch Erhitzen mit Wasser (Ann. 192, 80).

Die Aepfelsäure bildet glänzende, gewöhnlich zu kugeligen Massen vereinigte, zerfliessliche Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht, in Aether wenig löslich sind. Sie schmilzt bei 100° und liefert bei der Destillation Fumarsäure und Maleinsäureanhydrid (S. 236).

Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, entsteht die „Cumalinsäure“, C₅H₃O₂(CO₂H) (B. 17, 936).

Die Aepfelsäure existirt in mehreren *optisch verschiedenen Modificationen*, welche denen der Weinsäure (s. diese) durchaus entsprechen. Die natürliche Säure ist in verdünnter Lösung linksdrehend, die aus Rechtsweinsäure gewonnene rechtsdrehend, die aus Traubensäure, Bernsteinsäure oder Fumarsäure dargestellte inactiv und in Rechts- und Linksäpfelsäure spaltbar.

Die Alkalisalze der Aepfelsäure sind in Wasser leicht löslich; das neutrale Kalksalz ist schwer, das saure leicht löslich. — Als Alkohol bildet sie z. B. eine **Acetyläpfelsäure**, C₂H₃(O.C₂H₃O)(CO₂H)₂.

Amide und Amin der Aepfelsäure. Wie die Glycolsäure bildet die Aepfelsäure sowohl als Säure Amide (verseifbar), als auch als Alkohol ein (nicht verseifbares) Amin.

Die Amide sind: **Malamid**, $C_2H_3(OH)(CO.NH_2)_2$ (Prismen), und **Malaminsäure**, $C_2H_3(OH)(CO.NH_2)(CO_2H)$ (als Aethyl-ester bekannt). Das alkoholische Amin, die Asparaginsäure, $C_2H_3(NH_2)(CO_2H)_2$, vereinigt in sich die Eigenschaften einer Base und einer Säure, wie das Glycocoll, hat aber überwiegend Säurecharakter. Ihr saures Amid ist das Asparagin, $C_2H_3(NH_2)(CO.NH_2)(CO_2H)$; ihr neutrales Amid das Asparaginamid, $C_2H_3(NH_2)(CO.NH_2)_2$.

Das **Asparagin** findet sich im Pflanzenreiche weit verbreitet, so in jungen Baumblättern, in den Runkelrüben, den Kartoffeln; in den Schösslingen der Erbsen, Bohnen, Wicken; in den Spargeln (darin zuerst [1805] aufgefunden). Glänzende, rhombische, links-hemiédrische Prismen ($+H_2O$), in heissem Wasser leicht, in Alkohol und Aether nicht löslich. Geht durch Verseifung in Asparaginsäure über. Isomer Malamid. Optisch linksdrehend.

Ein *rechtsdrehendes* Asparagin ist gleichfalls aus Wickenkeimlingen erhalten worden (B. 20, Ref. 510); es besitzt süßsen Geschmack, und vereinigt sich mit dem linksdrehenden zu einer optisch inactiven Modification.

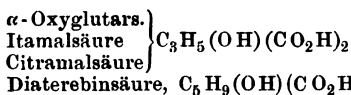
Synthetische Darstellung und Constitution: B. 22, R. 241 und 243.

Die **Asparaginsäure** kommt in der Rübenmelasse vor und entsteht aus den Eiweisskörpern durch Zersetzung mit Säuren oder Alkalien als wichtiges Spaltungsproduct. Sie bildet kleine rhombische, in heissem Wasser ziemlich lösliche Tafeln. Salpetrige Säure verwandelt sie wie das Asparagin in Aepfelsäure (normale Amin- und Amidreaction). Sie existirt in mehreren optisch verschiedenen Modificationen, und ist synthetisch z. B. aus Brombernsteinsäure und Ammoniak dargestellt worden.

So wie das Glycocoll als Amidoessigsäure, so ist die Asparaginsäure als Amidobernsteinsäure zu betrachten.

Isomere der Aepfelsäure sind möglich und bekannt.

Höhere Homologe.



Ammoniakderivate der α -Oxyglutarsäure sind die dem Asparagin und der Asparaginsäure homologen Verbindungen **Glutamin**,

$C_3H_5(NH_2)(CO \cdot NH_2)(CO_2H)$, und **Glutaminsäure**, $C_3H_5(NH_2)(CO_2H)_2$, von denen ersteres gleichfalls in den Runkelrüben, Wicken- und Kürbiskeimen enthalten ist, letzteres neben Asparaginsäure und Leucin durch Kochen der Eiweisskörper mit verdünnter Schwefelsäure entsteht.

Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4$, ein Lacton der Diaterebinsäure, entsteht bei der Oxydation von Terpenen.

D. Vierwerthige zweibasische Säuren.

Vierwerthig zweibasisch sind Säuren, welche die Eigenschaften eines zweiwerthigen Alkohols und einer zweibasischen Säure in sich vereinigen. Sie sind der Theorie nach durch die Anwesenheit von zwei alkoholischen Hydroxylgruppen und zwei Carboxylgruppen charakterisirt.

Das einfachst-mögliche Glied der Reihe, die Verbindung $C(OH)_2(CO_2H)_2$, ist, da es zwei Hydroxylgruppen an einem Kohlenstoffatom enthält, unbeständig und hat nicht den Charakter einer Alkoholsäure, sondern den des Hydrates einer Ketonensäure (s. Mesoxalsäure, S. 244).

Weinsäure, *Dioxybernsteinsäure*, *Oxyäpfelsäure*, $C_4H_6O_6 = C_2H_2(OH)_2(CO_2H)_2 = CO_2H-CH(OH)-CH(OH)-CO_2H$. Existirt in vier physikalisch isomeren Modificationen (S. 38):

- 1) *Rechtsweinsäure*, Schmelzpunkt 170° ;
- 2) *Linksweinsäure*, *Antiweinsäure*, Schmelzpunkt 170° ;
- 3) *Traubensäure*, *Mesoweinsäure*, Schmelzpunkt 206° ;
- 4) *Inactive Weinsäure*, *Paraweinsäure*, Schmelzpunkt 143° .

Die beiden ersten Säuren drehen die Polarisationssebene des Lichts gleich stark, aber in entgegengesetzter Richtung. Durch ihre Vereinigung entsteht die inactive Traubensäure, welche wieder in die Componenten gespalten werden kann (s. u.). Die vierte, gleichfalls inactive Weinsäure zeigt eine derartige Spaltbarkeit nicht, ist aber in die anderen Modificationen überführbar.

Bildung. 1. Oxydation von Mannit mittelst Salpetersäure liefert Traubensäure, die von Sorbin Mesoweinsäure.

2. Behandlung der Dibrombernsteinsäure (S. 235). $C_2H_2Br_2(CO_2H)_2$, mit feuchtem Silberoxyd giebt Traubensäure und Mesoweinsäure (*Kekulé*).

3. Aus dem Cyanhydrin (S. 221) des Glyoxals entsteht durch Verseifung Traubensäure.

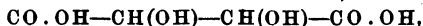
4. Oxydation der Fumarsäure mittelst Kaliumpermanganat liefert Traubensäure; die der Maleinsäure Mesoweinsäure (*Kekulé*).

5. Rechts- oder Linksweinsäure, mit etwas Wasser auf 170° erhitzt, bilden Traubensäure und Mesoweinsäure; Mesoweinsäure geht

unter analogen Bedingungen partiell in Traubensäure über (Gleichgewichtszustand). — Spaltung der Traubensäure s. u.

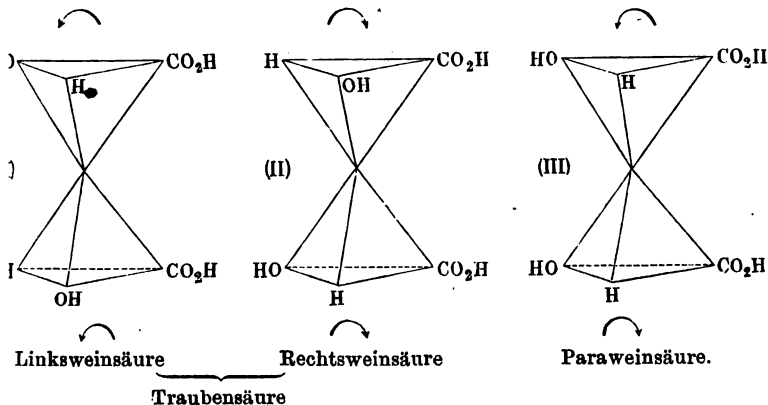
Die *Constitution* der Weinsäure folgt sowohl aus ihren Beziehungen zur Bernsteinsäure (siehe Bildungsweise 2) als aus jenen zum Glyoxal (Bildungsweise 3).

Isomerie der Weinsäuren. Die Weinsäure,



enthält nach der Theorie von *Le-Bel* und *van't Hoff* zwei *asymmetrische Kohlenstoffatome* (s. S. 22), welche die optische Activität des Weinsäuremoleculs bedingen können. Diese Activität steht nach S. 38 mit der räumlichen Anordnung der an die genannten Kohlenstoffatome gebundenen Atome bezw. Gruppen H, OH und COOH im Zusammenhang. Diese Anordnung kann nun an den zwei Kohlenstoffatomen entweder gleich oder verschieden sein. Ist sie gleich, so verstärkt sich ihre Wirkung, ist sie verschieden, so hebt sich ihre Wirkung auf. Im ersteren Fall können die Molecüle entweder rechtsdrehend oder gleich stark linksdrehend sein (Rechts- und Links-Weinsäure), in letzterem sind sie optisch inactiv (Paraweinsäure). Ausserdem entsteht eine inactive Verbindung durch das Vorhandensein (oder die Vereinigung) gleich vieler rechts- und linksdrehender Molecüle (Traubensäure).

Diese Verhältnisse werden körperlich folgendermaassen dargestellt:



Blickt man in diesen Configurationen vom Mittelpunkt, in welchem die Tetraëderecken zusammenstossen, auf die gegenüberliegenden Dreiecksflächen, so folgen bei I die Gruppen H, OH und CO₂H oben wie unten von rechts nach links, bei II von links nach rechts (d. i. im Sinne der Bewegung eines Uhrzeigers) auf einander, so dass I ein linksdrehendes, II ein rechtsdrehendes Molecül (oder umgekehrt) vorstellt. Bei III hingegen geht die Reihenfolge im oberen Theil der Figur von rechts nach links, im unteren von links nach rechts: das Molecül

ist inactiv. — Somit erklärt die Theorie die Thatsachen in sehr befriedigender Weise.

1. Rechtsweinsäure (*Acidum tartaricum*). *Entdeckt* von Scheele 1769. *Vorkommen*: In freiem Zustande oder als Salz, zumal als saures Kalisalz, in verschiedenen Früchten, namentlich im Traubensaft, aus dem sich bei der Gährung das saure Kalisalz, der Weinstein (*tartarus*), krystallinisch abscheidet.

Derselbe wird durch Kochen mit Kreide und Zusatz von Chlorcalcium in das neutrale Kalksalz übergeführt, und die Säure hieraus durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt.

Sie bildet grosse, durchsichtige monokline Prismen von stark und rein saurem Geschmack, und ist in Wasser ungemein leicht, auch in Alkohol leicht löslich, in Aether fast unlöslich. Schmelzpunkt 170° . Reducirt beim Erhitzen ammoniakalische Silberlösung. Geht beim Schmelzen in eine amorphe Modification, dann in ein Anhydrid über; bei stärkerem Erhitzen verkohlt sie unter Verbreitung eines charakteristischen Geruchs und Bildung von Brenztraubensäure und Brenzweinsäure. Oxydation führt zu Dioxyweinsäure oder Tartronsäure, dann zu Kohlensäure, Ameisensäure etc.

Weinsäure wird in der Medicin, der Färberei etc. verwendet.

Neutrales Kaliumtartrat, $C_4H_4O_6K_2 + \frac{1}{2}H_2O$, bildet monokline, in Wasser leicht lösliche Prismen.

Saures Kaliumtartrat, **Weinstein** oder *Cremor tartari*, $C_4H_5O_6K$, bildet in Wasser schwer lösliche, kleine rhombische Krystalle von angenehm säuerlichem Geschmack; findet vielfach Verwendung in der Färberei, Medicin etc.

Kaliumnatriumtartrat, **Rochelle- oder Seignettesalz**, $C_4H_4O_6KNa + 4H_2O$, (1672) bildet grosse, prächtige, rhombische Säulen.

Weinsaurer Kalk, $C_4H_4O_6Ca + 4H_2O$, ist ein in Wasser unlösliches, in kalter Natronlauge lösliches Pulver; es wird daraus beim Erhitzen als Gallerte abgeschieden, löst sich aber wieder beim Erkalten.

Essig-weinsäure Thonerde ist ein Doppelsalz, welches als ungiftiges, aber sicher wirkendes Adstringens und Antisepticum verwendet wird.

Kaliumantimonyltartrat, **Brechweinstein**, *Tartarus emeticus*, $C_4H_4(SbO)KO_6 + \frac{1}{2}H_2O$ (s. B. 15, 1540). Wird durch Erhitzen von Weinstein mit Antimonoxyd und Wasser erhalten. Rhombische, verwitternde, in Wasser leicht lösliche Octaëder. Giftig. Er wird als Brechmittel, in der Färberei als Beize verwendet.

Fehling'sche Lösung ist eine mit Alkali und Seignettesalz versetzte Kupfervitriollösung.

Der **Diäthylester** (dickes Oel), der **Monoäthylester** (Prismen), **Acetylweinsäure** und **Amide** der Weinsäure sind bekannt; des-

gleichen verschiedene Anhydride. Als Alkohol bildet sie einen Di-salpetersäureester, die sogenannte Nitroweinsäure, $C_2H_2(O.NO_2)_2(CO_2H)_2$, welche als Ester leicht verseifbar, im Uebrigen leicht zersetzlich ist unter Bildung von Dioxyweinsäure (S. 245) resp. Tartronsäure.

2. **Linksweinsäure.** Ist chemisch und auch in fast allen physicalischen Eigenschaften identisch mit der gewöhnlichen Weinsäure, unterscheidet sich von derselben jedoch durch ihre Linksdrehung. Die krystallisirten Salze zeigen hemiëdrische Flächen, wie die Salze der Rechtsweinsäure, aber von entgegengesetzter Lage (s. u.). — Werden gleiche Mengen der beiden Säuren in wässriger Lösung vermischt, so entsteht unter Erwärmung die

3. **Traubensäure**, *acidum racemicum*, *Mesoweinsäure*, $C_4H_6O_6 + H_2O$.

Zusammensetzung ermittelt von Berzelius, welcher sie als verschieden von der Weinsäure erkannte und den Begriff der Isomerie an diesem ersten Beispiel entwickelte, 1829.

Die Traubensäure wird aus der Weinsteinmutterlauge gewonnen. Sie unterscheidet sich von der Rechtsweinsäure dadurch, dass ihre Krystalle rhombisch sind und an der Luft verwittern, dass sie in Wasser weniger löslich ist, in freier Form Chlorcalciumlösung zu fällen vermag und optisch inactiv ist. Auch in Krystallwassergehalt und Löslichkeit der Salze wie in den Estern zeigen sich kleine Differenzen. Die Salze heissen Racemate.

Beim Verdunsten einer Lösung von Natriumammoniumracemat, $C_4H_4Na(NH_4)O_6 + 4H_2O$, erhält man schöne rhombische Krystalle, welche hemiëdrische Flächen zeigen. Pasteur fand, dass diese nicht stets gleiche Lage haben, sondern dass gewisse Krystalle rechts-hemiëdrisch, andere linkshemiëdrisch sind (so dass die einen Krystalle die Spiegelbilder der anderen vorstellen). Die linkshemiëdrischen Krystalle sind optisch rechtsdrehend, und umgekehrt. Sondert man die gleichartigen Krystalle und stellt aus ihnen die freie Säure dar, so ist diese nicht mehr Traubensäure, sondern der eine Theil Rechts-, der andere Linksweinsäure.

Eine analoge Spaltung der Traubensäure ist auch auf anderem Wege (durch Cinchoninsalze, oder Pilzaussaat) möglich (vergl. S. 37).

4. **Paraweinsäure** (S. 240) bildet verwitternde rechtwinkelige Tafeln. Schmelzpunkt (wasserfrei) 143° . Das saure Kalisalz ist in Wasser leicht löslich.

E. Fünf- und sechswerthige zweibasische Säuren.

Fünfwerthig: Trioxyglutarsäure, $C_3H_3(OH)_3(CO_2H)_2$.

Glycuronsäure, $C_4H_5(OH)_3(CO_2H)_2$.

Sechswerthig: Dioxyweinsäure, $C_2(OH)_4(CO_2H)_2$ (s. Keton-säuren).

Zuckersäure
Schleimsäure
Isozuckersäure

$$\left. \vphantom{\begin{matrix} \text{Zuckersäure} \\ \text{Schleimsäure} \\ \text{Isozuckersäure} \end{matrix}} \right\}, C_4H_4(OH)_4(CO_2H)_2.$$

Trioxylglutarsäure, $CO_2H-[CH.OH]_3-CO_2H$, ist ein häufig entstehendes Oxydationsproduct von Zuckerarten, z. B. von Rhamnose, Arabinose, Sorbinose.

Glycuronsäure tritt als Phenol-Verbindung im Harn nach dem Genuss von Phenol auf. Syrupförmig.

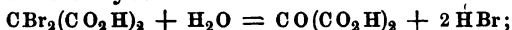
Zuckersäure entsteht bei der Oxydation von Rohrzucker, Dextrose, Mannit oder Stärke mit Salpetersäure; **Schleimsäure** bei derjenigen der Gummiarten und Pflanzenschleime, sowie des Milchzuckers. Erstere ist in Wasser leicht löslich (zerfliesslich), letztere schwer löslich (weisses krystallinisches Pulver). Die **Isozuckersäure** ist durch Oxydation von Glycosamin gewonnen worden. Diese Säuren bilden als vierwerthige Alkohole Tetraacetylderivate etc.; als Säuren zwei Arten von Salzen, Estern etc. Ihre Constitution bedarf zum Theil noch der Aufklärung. Die Schleimsäure geht leicht in Furanderivate (s. d.) über.

F. Zweibasische Ketonsäuren.

Zweibasische Ketonsäuren vereinigen in sich die Eigenschaften eines Ketons und einer zweibasischen Säure. Bekannt sind:

1. **Mesoxalsäure**, $CO(CO_2H)_2 + H_2O$ oder $C(OH)_2(CO_2H)_2$.

Entsteht aus Dibrommalonsäure, $CBr_2(CO_2H)_2$, durch Barytwasser oder Silberoxyd:



ferner aus Alloxan (S. 279) durch Kochen mit Barytwasser. Bildet zerfliessliche Prismen (+ H_2O).

Als Keton vereinigt sie sich mit Natriumbisulfit, reagirt mit Hydroxylamin (S. 148) und wird durch nascirenden Wasserstoff zur zugehörigen secundären Alkoholsäure, der Tartronsäure, reducirt: $CO(CO_2H)_2 + H_2 = CH(OH)(CO_2H)_2$.

Da die Säure und ihre Salze noch über 100° ein Molecül Wasser enthalten, so dürfte dies chemisch gebunden sein, wie im Chloralhydrat, entsprechend der Formel $C(OH)_2(CO_2H)_2$: „Dioxymalonsäure“. In Uebereinstimmung hiermit ist eine Diacetylverbindung $C(O.C_2H_5O)_2(CO_2C_2H_5)_2$ darstellbar.

2. **Acetondicarbonsäure**, $C_5H_6O_5$, $= CO-(CH_2-CO_2H)_2$, entsteht aus Citronensäure durch concentrirte Schwefelsäure. Zerfällt leicht in Aceton und Kohlensäure (s. B. 17, 2542).

3. **Oxalessigsäure**, $CO_2H-CH_2-CO-CO_2H$, entsteht als Aethyl-ester durch Einwirkung von Natriumäthylat auf ein Gemisch von

Oxaläther und Essigäther. Derselbe bildet ein farbloses Oel, dessen alkoholische Lösung von Eisenchlorid intensiv dunkelroth gefärbt wird. Dient gleich dem Acetessigester zu manchen Synthesen (*W. Wislicenus*).

4. **Dioxyweinsäure**, $\text{CO}_2\text{H}-\text{CO}-\text{CO}-\text{CO}_2\text{H}$, oder wohl $\text{CO}_2\text{H}-\text{C}(\text{OH})_2-\text{C}(\text{OH})_2-\text{CO}_2\text{H}$. Entsteht aus Brenzcatechin (s. d.) durch salpetrige Säure, und aus Nitroweinsäure (S. 243) durch allmälige Zersetzung. Krystalle, Sm.-P. 98° . Leicht zersetzlich. Das charakteristische, schwer lösliche Natronsalz zerfällt leicht in Kohlensäure und tartronsaures Natron. Reagirt mit 2 Mol. Hydroxylamin. Mit Phenylhydrazinsulfosäure entsteht ein gelber Farbstoff, das **Tartrazin**. Vergl. *Kekulé*, Ann. 221, 230.

XI. Drei- bis sechsbasische Säuren.

Dreibasische organische Säuren sind solche, welche wie die Phosphorsäure drei Reihen von Salzen (neutrale, einfach saure, doppelt saure) zu bilden im Stande sind. Sie enthalten der Theorie nach drei Carboxylgruppen. Es giebt sowohl dreiwerthige dreibasische Säuren, von reinem Säurecharakter: Aethan-, Propan- etc. -tricarbonsäure, als auch vierwerthige, fünfwerthige und sechswerthige dreibasische Säuren: Alkoholsäuren. Ferner können sie sich wieder von gesättigten oder von ungesättigten Kohlenwasserstoffen ableiten.

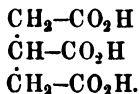
A. Dreiwerthige dreibasische Säuren.

1. Aethantricarbonsäure, $\text{C}_2\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_3$,
2. Propantricarbonsäure, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})_3$,
3. Tricarballysäure, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})_3$.

Die Säuren 1 und 2 sind durch Malonestersynthesen dargestellt worden; man kennt sie vorwiegend als Ester; in freier Form zerfallen sie beim Erhitzen leicht in Kohlensäure und zweibasische Säuren.

Tricarballysäure, *symmetrische* (s. u.) *Propantricarbonsäure* (Säure 2 ist unsymmetrisch constituirte). *Vorkommen*: In unreifen Runkelrüben. Rhombische Prismen, in Wasser etc. leicht löslich; Schmelzpunkt 166° . *Entsteht* synthetisch aus Glycerin durch Ueberführung in Tribromhydrin, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_3$, Behandeln desselben mit Cyankalium, und Verseifung des gebildeten Cyanids, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{CN})_3$. Da im Glycerin die drei Hydroxyle auf die drei Kohlenstoffatome vertheilt sind, so ist ein Gleiches be-

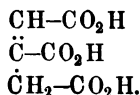
züglich der eintretenden Carboxyle in der Säure der Fall; sie hat daher die symmetrische Constitution:



Dieselbe ist von Wichtigkeit zur Beurtheilung der Constitution der Citronensäure, aus welcher sie durch Erhitzen mit Jodwasserstoff erhalten werden kann. Aus der Aconitsäure, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ (s. u.), entsteht sie durch Addition von Wasserstoff.

Eine ungesättigte dreibasische Säure

ist die **Aconitsäure**, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 = \text{C}_3\text{H}_3(\text{COH})_3$, welche zwei Wasserstoffatome weniger als Tricarballysäure enthält. Sie findet sich in der Natur in Aconitum Napellus, in Schachtelhalmen, im Zuckerrohr, in der Runkelrübe u. s. f. Entsteht beim Erhitzen der Citronensäure, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, unter Abspaltung von Wasser. In Wasser leicht lösliche, krystallisirbare, starke Säure vom Schmelzpunkt 186° . Nascirender Wasserstoff verwandelt sie in Tricarballysäure; daher ist sie eine ungesättigte Säure und ihre Constitution die folgende:



B. Vierwerthige dreibasische Säuren.

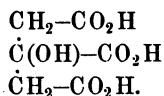
Citronensäure, *Acidum citricum*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 = \text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})_3$ (Scheele 1784; als dreibasisch erkannt von Liebig 1838). Findet sich in freiem Zustande in den Citronen, Orangen, Preisselbeeren, gemischt mit Aepfelsäure in den Stachelbeeren u. s. f.; als Kalksalz im Waid, in Runkelrüben etc.

Darstellung: aus dem Citronensaft mittelst des Kalksalzes.

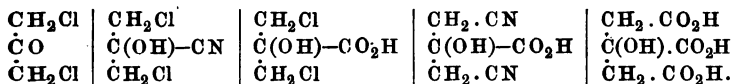
Grosse rhombische Prismen (+ H_2O), in Wasser sehr leicht, in Alkohol ziemlich leicht, in Aether sehr schwer löslich. Wird bei 130° wasserfrei, schmilzt bei 153° und zerfällt bei höherer Temperatur in Aconitsäure, dann Kohlensäure, Itaconsäure und Citraconsäureanhydrid, auch Aceton. Oxydationsmittel führen tiefgreifende Zersetzung herbei.

Der citronensaure Kalk fällt beim Kochen einer Mischung von Chlorcalcium und citronensaurem Alkali als weisses sandiges Pulver nieder. Die drei Reihen von Salzen sind wohl charakterisirt; die Alkalisalze sind wasserlöslich, die anderen meist unlöslich. Weitere Derivate sind z. B.: Citronensäure-mono-, di- und tri-äthylester; sodann Acetylcitronensäureester, $C_5H_4(O.C_2H_5O)(CO_2C_2H_5)_3$, welcher unzersetzt siedet und den Alkoholcharakter der Citronensäure documentirt; Amide der Citronensäure u. s. f. Die letzteren gehen durch concentrirte Schwefelsäure über in Citrazinsäure, $C_6H_5NO_4$, ein Pyridinderivat (B. 17, 2681).

Die Constitution der Citronensäure ergibt sich aus ihrer Beziehung zu Aconitsäure (welche aus ihr entsteht, wie Aethylen aus Alkohol) und aus verschiedenen Synthesen zu:



Aus β -Dichloraceton entsteht sie z. B. folgendermaassen:



Anhang. C. Fünfwerthige dreibasische Säuren sind Desoxalsäure, $C_5H_6O_8$, gleich $C_2H(OH)_2(CO_2H)_3$, und Oxycitronensäure, $C_6H_8O_8$ (letztere im Rübensaft vorhanden).

D. Vier- und höher-basische Säuren kommen in der Natur nicht vor, sind aber in grösserer Zahl durch Acetessig- oder Malonestersynthesen künstlich dargestellt worden, z. B. Aethantetracarbonsäure, Propanpentacarbonsäure, Butanhexacarbonsäure. Sie sind als Ester erhalten worden, und meist in freier Form sehr unbeständig oder nicht existenzfähig. Zusammenstellung: B. 15, 1109; 17, 2781; Ann. 214, 31. Durch Synthese ist man bis zu vierzehn-basischen Säuren gelangt (B. 21, 2111).

XII. Cyanverbindungen.

(Siehe die Tabelle auf S. 248 u. 249.)

Unter dem Namen Cyanverbindungen fasst man eine Gruppe von Körpern zusammen, welche sich vom Cyan, C_2N_2 , ableiten lassen. Das Cyan ist ein gasförmiger Körper von ausserordentlich giftigen Eigenschaften, welcher sich in mancher Hinsicht wie ein Halogen verhält; so ist seine Wasserstoffverbindung, der Cyanwasserstoff, HCN, eine Säure, welche

Uebersicht über die Cyanverbindungen un

Beziehung zur Kohlensäure etc. (s. S. 267)	Stammverbindungen		
		normale Form	isomere
Nitril der Oxalsäure	<i>Cyan</i>	C_2N_2	—
Nitril der Ameisen- säure	<i>Cyanwasserstoff</i> Alkoholderivate: a) Nitrile b) Isonitrile	$N \equiv C \cdot H$ $CH_3-C \equiv N$ —	— — $CH_3-N \cdot C$
	<i>Chlor-, Brom-, Jodcyan</i>	$N \equiv C \cdot Cl$	—
$CO_3H_2 + NH_3 - 2H_2O$ (einseitiges Nitril, ev. Carbimid, s. S. 267)	<i>Cyansäure</i> Alkoholderivate: a) Cyanätholine b) Isocyanate	$N \equiv C-OH$ $N \equiv C-O \cdot CH_3$ —	— — $O=C=N \cdot CH_3$
	<i>Sulfocyansäure</i> Alkoholderivate: a) Rhodanäther b) Senföle	$N \equiv C-SH$ $N \equiv C-S \cdot C_2H_5$ —	— — $S=C=NC_2H_5$
$CO_3H_2 + 2NH_3 - 3H_2O$ (Nitril und Amid ev. Carbodiimid, s. S. 267)	<i>Cyanamid</i> Alkylirt: a) Alkylcyanamide b) Carbodiimide	$N \equiv C-NH_2$ $N \equiv C-NH \cdot CH_3$ —	— — $RN=C=NR^1$
$CO_3H_2 + NH_3 - H_2O$ (Aminsäure)	<i>Carbaminsäure</i>	$CO(NH_2)OH$	—
$CO_3H_2 + 2NH_3 - 2H_2O$ (Carbamid)	<i>Harnstoff</i>	$CO(NH_2)_2$	—
	<i>Thioharnstoff</i> Alkylirt: a) Alkylthioharnstoffe b) Imidothiocarb- aminverbindungen	$CS(NH_2)_2$ CSN_2H_3R —	— — $O(NH)_{SR}NH_2$
$CO_3H_2 + 3NH_3 - 3H_2O$ (Amidin)	<i>Guanidin</i>	$C(NH)(NH_2)_2$	—

¹⁾ R = Alkoholradical.

einige verwandte Kohlensäurederivate.

Polymere Verbindungen		
	normale Form	isomere
<i>Paracyan</i>	$(\text{CN})_x$	—
<i>„Tricyanwasserstoff“⁴</i>	$(\text{CNH})_x$	—
Alkoholderivate: Tricyanwasserstoffäther	$(\text{CN})_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	—
<i>Cyanurchlorid etc.</i>	$(\text{CN})_3\text{Cl}_3$	—
<i>Cyanursäure</i>	$(\text{CN})_3 \cdot (\text{OH})_3$	—
Alkoholderivate: a) Cyanurate b) Isocyanurate	$(\text{CN})_3 \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ —	— $(\text{CO})_3 \cdot (\text{NC}_2\text{H}_5)_3$
<i>Sulfocyanursäure</i>	$(\text{CN})_3 \cdot (\text{SH})_3$	—
Alkoholderivate: a) Sulfocyanurate	$(\text{CN})_3 \cdot (\text{SC}_2\text{H}_5)_3$	—
Dicyandiamid	$\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$	—
<i>Melamin</i>	$(\text{CN})_3 \cdot (\text{NH}_2)_3$	—
Alkoholderivate: a) Alkylmelamine b) Alkylisomelamine	$(\text{CN})_3 \cdot (\text{NHC}_2\text{H}_5)_3$ —	— $(\text{C}:\text{NH})_3(\text{NC}_2\text{H}_5)_3$
Keine Polymeren existiren.		

dem Chlorwasserstoff in vielen Beziehungen sehr ähnlich ist. In vielen Cyanverbindungen spielt die einwerthige Gruppe (CN) die Rolle eines Elementes; das Cyan selbst ist als das isolirte Radical CN (oft als Cy bezeichnet) zu betrachten, welches aber die verdoppelte Formel C_2N_2 besitzt, wie ja auch ein Molecül Chlor (Cl_2) aus zwei Atomen besteht.

Die Cyangruppe vermag auch mit den Halogenen, mit Hydroxyl, Sulfhydryl (SH), Amid u. s. w. in Verbindung zu treten.

Aus den so entstehenden Verbindungen leiten sich zahlreiche andere durch Eintritt von Alkoholradicalen an Stelle von Wasserstoff ab. Solche Derivate kommen stets in zwei isomeren, durch ihre Eigenschaften scharf unterschiedenen Formen vor, deren Isomerien grosses Interesse beanspruchen.

Ferner existiren zu den meisten dieser Verbindungen auch polymere Modificationen (s. Tabelle). Hierdurch wird die Zahl der existirenden Cyanverbindungen eine sehr grosse.

Bildung. 1. Kohlenstoff und Stickstoff vermögen sich nicht direct mit einander zu verbinden, sondern nur, wenn man sie in Gegenwart eines Alkalis erhitzt, z. B. Stickstoff über ein glühendes Gemisch von Kohle und Kaliumcarbonat leitet, wobei Cyankalium entsteht.

2. Beim Ueberleiten von Ammoniak über glühende Kohlen entsteht das Ammoniaksalz des Cyanwasserstoffs, $NH_4.CN$.

3. Am leichtesten treten Kohlenstoff und Stickstoff *in statu nascendi* mit Metallen zusammen, so beim Erhitzen von stickstoffhaltigen organischen Körpern (Leder, Horn, Klauen, Wolle, Blut u. s. w.) mit Pottasche.

4. Cyanwasserstoff entsteht beim Durchschlagen elektrischer Funken durch ein Gemisch von Acetylen und Stickstoff, sowie bei Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf ein Gemisch von Cyangas und Wasserstoff.

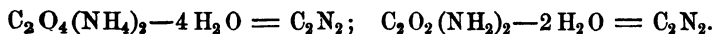
Weitere Bildungsweisen s. u.

Ausgangspunkt zur Darstellung der meisten Cyanverbindungen ist das Ferrocyankalium, welches im Grossen dargestellt wird und vor dem Cyankalium den grossen Vorzug der Luftbeständigkeit und Nichtgiftigkeit besitzt.

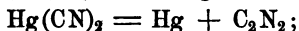
A. Cyan und Cyanwasserstoff.

Cyan, C_2N_2 . Entdeckt von *Gay-Lussac* 1815. *Vorkommen:* in den Hochofengasen.

Bildungsweisen. 1. Als Nitril der Oxalsäure aus oxalsaurem Ammoniak durch Abspaltung von Wasser (mittels Phosphorsäureanhydrid), desgleichen aus dem Zwischengliede dieser Reaction, dem Oxamid (S. 232):



2. Durch Glühen von Silbercyanid, $AgCN$, oder von Quecksilbercyanid, $Hg(CN)_2$ (Darstellungsmethode):



ferner auf nassem Wege durch Erhitzen einer Lösung von Kupfervitriol mit Cyankalium (B. 18, Ref. 321).

Farbloses, eigenthümlich stechend und an bittere Mandeln erinnernd riechendes Gas von enormer Giftigkeit. Spec. Gew. 1,8. Relativ leicht condensirbar.

Siedepunkt des flüssigen Cyans -21^0 , Schmelzpunkt -34^0 . Brennt mit purpurn gesäumter Flamme. Löst sich in $\frac{1}{4}$ Vol. Wasser, leichter in Alkohol. Die Lösungen färben sich beim Stehen dunkel unter Ausscheidung eines braunen Pulvers („Azulmsäure“), während in der Lösung Oxalsäure, daneben Ammoniak, Ameisensäure, Cyanwasserstoff und Harnstoff nachweisbar sind.

Die Bildung der Oxalsäure und des Ammoniaks beruht auf normaler Verseifung, die der Ameisensäure auf einer Verseifung secundär entstehender Blausäure. Bei Gegenwart einer geringen Menge Aldehyd entsteht durch glatte Wasseraufnahme Oxamid. Cyan verbindet sich mit erhitztem Kalium zu Cyankalium, und löst sich in Kalilauge zu Cyankalium und cyansaurem Kalium. Mit Schwefelwasserstoff liefert es die Thiamide **Flaveanwasserstoff**, $NC-CS.NH_2$, und **Rubeanwasserstoff**, $CS(NH_2)-CS(NH_2)$.

Polymer mit dem Cyan ist das **Paracyan** $(CN)_x$, vielleicht $(C_3N_3)_4$, gleich „*Dicyanur*“; es ist ein amorphes braunes Pulver, welches beim Erhitzen des Quecksilbercyanids als Nebenproduct entsteht, und durch stärkeres Erhitzen in Cyan übergeht.

Cyanwasserstoff, CNH . Entdeckt gegen 1782 von *Scheele*; näher untersucht von *Gay-Lussac*. **Bildung.** 1. Durch Zersetzung von Cyanmetallen durch stärkere Säuren; so auch durch Destillation von Ferrocyankalium mit verdünnter Schwefelsäure:



Das gebildete Ferrosulfat setzt sich mit weiterem Ferrocyankalium um, zu gegen verdünnte Säure beständigem, Ferrokalium-Ferrocyanid, $\text{FeK}_2(\text{FeCy}_6)$ (s. S. 255), so dass nur die Hälfte des Cyans in Blausäure übergeht. — Bei Anwendung von concentrirter statt verdünnter Schwefelsäure entsteht statt Cyanwasserstoff Kohlenoxyd.

2. Aus Ameisensaurem Ammoniak oder Formamid durch Abspaltung von Wasser:



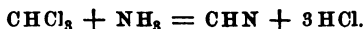
Demnach ist die Blausäure das Nitril der Ameisensäure.

3. Aus Amygdalin (s. d.) durch Spaltung unter dem Einfluss des „Emulsins“ (s. d.), neben Bittermandelöl, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$, und Traubenzucker, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$:



Das aus bitteren Mandeln dargestellte Bittermandelöl und dessen wässrige Lösung (als aqua amarum amygdalarum officinell) enthalten daher Blausäure.

4. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Chloroform unter Druck:



Andere Synthesen s. S. 250.

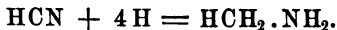
Darstellung aus Blutlaugensalz. Zur Gewinnung der wasserfreien Säure werden die Dämpfe durch Chlorcalcium getrocknet.

Farblose, bei -15° erstarrende Flüssigkeit vom Siedepunkt $26,5^\circ$ und dem Spec. Gew. 0,70, welche eigenthümlich riecht und im Schlunde unangenehmes Kratzen bewirkt. Sie ist mit Wasser etc. mischbar und brennt mit violetter Flamme.

Ist wie Cyankalium eines der furchtbarsten Gifte.

In ganz reinem Zustande lässt sie sich unverändert aufbewahren, bei Gegenwart von Spuren Wasser oder Ammoniak zersetzt sie sich unter Abscheidung einer braunen Masse und Bildung von Ammoniak, Ameisensäure, Oxalsäure u. a. S. Durch Zusatz geringer Mengen von Mineralsäuren wird die wässrige Lösung haltbarer.

Mit Wasserstoff in statu nascendi vereinigt sich die Blausäure zu Methylamin:



Mit Chlorwasserstoff bildet sie das krystallinische Product $\text{HCN} + \text{HCl}$, welches als Imidchlorid (S. 186) der Ameisensäure, $\text{H}-\text{CCl}=\text{NH}$, erscheint. Auch mit manchen Metallchloriden bildet sie krystallinische, leicht zersetzliche Verbindungen.

Der Cyanwasserstoff ist eine einbasische Säure; der schwach acidificirenden Natur des Cyanradicals entsprechend werden seine Salze schon durch Kohlensäure zerlegt.

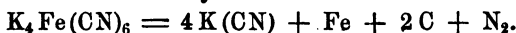
Seine *Constitutionsformel* $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ folgt aus seiner Beziehung zur Ameisensäure und zum Chloroform. Bei einigen Reactionen liefert er indess Verbindungen, welche von dem hypothetischen Isomeren $=\text{C}=\text{NH}$ oder $\text{C}\equiv\text{N}-\text{H}$ abstammen. Seine Alkohol-derivate existiren in je zwei isomeren Modificationen (Nitrile und Isonitrile), die von den beiden Atomgruppierungen $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ und $\text{C}\equiv\text{N}-\text{H}$ sich ableiten. (Siehe Tabelle S. 248 und Anhang zur Cyangruppe, S. 273.)

Man *weist* die Blausäure *nach* durch Ueberführung in Berliner Blau oder in Sulfocyan Eisen (s. u.). Im ersteren Falle versetzt man die zu prüfende Lösung mit überschüssiger Natronlauge und etwas Eisen-oxydul- und -oxydsalz, kocht auf und säuert an, wobei ev. Berliner-Blau entsteht. Im letzteren Falle verdampft man die Lösung mit gelbem Schwefelammon völlig zur Trockne, nimmt mit Wasser auf und versetzt mit Eisenchlorid, wodurch ev. eine blutrothe Färbung entsteht.

Polymer: Tricyanwasserstoff, $(\text{CNH})_x$. Entsteht unter bestimmten Bedingungen aus der Blausäure durch Polymerisation. Weisse, schiefwinkelige Krystalle, welche beim Erhitzen über 180° sich heftig wieder in jene umlagern. Die Moleculargrösse ist noch unbekannt.

Cyankalium, KCN . *Bildung* siehe S. 250. *Darstellung*:

1. Entwässertes Ferrocyankalium wird zum Schmelzen erhitzt:



Man kann zur Schmelze, um die Zersetzung eines Theiles des Cyans zu hindern, Pottasche fügen, erhält aber dann ein Kaliumcyanat enthaltendes Product (*Liebig'sches Cyankalium*).

2. Durch Erhitzen von Kalium in Cyangas.

3. Durch Vereinigung von Cyanwasserstoff mit Kalihydrat und Fällen der wässerigen Lösung durch Alkohol.

Eigenschaften. Farblose, zerfliessliche, in Wasser leicht, in Alkohol wenig lösliche Würfel oder (in gegossener Form) Stangen. Wird an der Luft schon durch deren Kohlensäure zerlegt und zieht Wasser an. Die wässerige Lösung fällt fast alle Metallsalze; die Niederschläge lösen sich im Ueberschuss wieder auf, unter Bildung von Doppelcyaniden (s. unten).

Cyanammonium, $\text{CN}.\text{NH}_4$. Weisse, zerfliessliche Masse. Entsteht auch aus Methan und Stickstoff durch dunkle, elektrische Entladung.

Cyanquecksilber, $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Farblose, luftbeständige, in Wasser leicht lösliche Prismen. Aeusserst giftig.

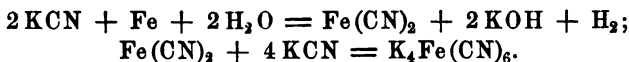
Cyansilber, $\text{Ag}(\text{CN})$. Weisses, käsiger Niederschlag, dem Chlorsilber sehr ähnlich (auch in den Löslichkeitsverhältnissen).

Doppelcyanide.

Die durch Auflösung der wasserunlöslichen Cyanmetalle in Cyankaliumlösung entstehenden Doppelcyanide zerfallen in zwei Classen. Die einen werden durch verdünnte Mineralsäuren *wieder gespalten* unter Abscheidung des unlöslichen Cyanids und Bildung von Cyanwasserstoff, z. B. $\text{KCN} + \text{AgCN}$; $2\text{KCN} + \text{Ni}(\text{CN})_2$. Die anderen spalten *keine* Blausäure ab, sondern verhalten sich wie *die Salze eigenthümlicher Säuren*. Hierher gehören besonders Ferrocyanalkium, K_4FeCy_6 (gleich $4\text{KCy} + \text{FeCy}_2$), und Ferricyanalkium, K_3FeCy_6 (gleich $3\text{KCy} + \text{FeCy}_3$)¹⁾, aus denen man durch Säuren Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure (s. u.) erhält. Manche Salze der letzteren werden überhaupt durch verdünnte Säuren nicht zerlegt, z. B. Berliner Blau, wohl aber durch Kalilauge, welche das Berliner Blau in Eisenoxydhydrat und Ferrocyanalkium umsetzt.

Ferrocyanalkium, gelbes Blutlaugensalz, $\text{K}_4\text{FeCy}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$.
Bildung. 1. Beim Versetzen von Eisenvitriollösung mit überschüssigem Cyankalium.

2. Durch Auflösen von Eisen in Cyankaliumlösung, wobei sich Wasserstoff entwickelt:



In der Technik schmilzt man stickstoffhaltige organische Körper mit Pottasche unter Zusatz von Eisen.

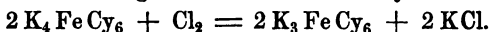
Citronengelbe, luftbeständige, tetragonale Tafeln; leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich.

Durch conc. Salzsäure wird die **Ferrocyanwasserstoffsäure**, H_4FeCy_6 , in weissen zersetzlichen Nadeln abgeschieden.

Mit Kupfersulfatlösung entsteht ein rothbrauner Niederschlag von **Ferrocyan kupfer**, $\text{Cu}_2(\text{FeCy}_6)$, *Hatchett's Braun*; mit Eisenoxydul- und -oxydsalzen charakteristische Niederschläge (s. f. S.).

¹⁾ Der Abkürzung wegen sei bei den folgenden Ausführungen das Eisen als scheinbar zwei- resp. dreiwertig betrachtet.

Ferrieyankalium, rothes Blutlaugensalz, K_3FeCy_6 , entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Ferrocyanalkium:



Lange, dunkelrothe, monokline, in Wasser leicht lösliche Prismen. Die Lösung zersetzt sich beim Aufbewahren, und wirkt bei Gegenwart von freiem Alkali als kräftiges Oxydationsmittel.

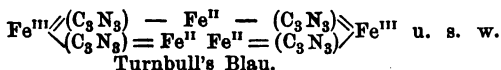
Die zugehörige **Ferricyanwasserstoffsäure**, H_3FeCy_6 , bildet braune, zersetzliche Nadeln.

Ferro- und Ferricyanide des Eisens.

	Ferrocyanide	Ferricyanide
Ferrosalze	<i>Kaliumferro-ferrocyanid</i> , $K_2Fe^{II}(FeCy_6)^{IV}$, aus $FeSO_4 + K_4FeCy_6$; weiss, an der Luft schnell blau, durch Uebergang in	<i>Turnbull's Blau</i> , $Fe_2^{II}(FeCy_6)_2^{III}$, aus $FeSO_4 + K_3FeCy_6$.
Ferrisalze	<i>Kaliumferri-ferrocyanid</i> , $KFe^{III}(FeCy_6)$. <i>Unlösliches Berliner Blau</i> (<i>Williamson's Blau</i>), $Fe_4^{III}(FeCy_6)_3$, aus $FeCl_3 + K_4FeCy_6$; blaues kupferglänzendes Pulver. $KFe^{III}(FeCy_6)^{IV} =$ <i>wasserlösliches Berliner Blau</i> , aus Ferri- oder Ferrosalzen durch überschüssiges Ferro- resp. Ferricyankalium.	($FeCl_3 + K_3FeCy_6$ geben keinen Niederschlag, nur braune Färbung). $KFe^{II}(FeCy_6)^{III} =$

Die Bildung des Berliner Blaus wurde bald nach 1700 von *Diesbach* zuerst beobachtet.

Ueber die *Constitution* der Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure kann man sich in einfacher Weise eine Vorstellung bilden durch die Annahme, dass in ihnen das dreiwertige Radical $(C_3N_3)^{III}$, „Tricyan“, der Cyansäure (s. S. 259) enthalten sei:



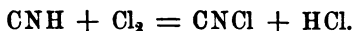
Durch Oxydation von Ferrocyanalkium mittelst Salpetersäure entsteht **Nitoprussidwasserstoffsäure**, deren Natriumsalz,



rothe wasserlösliche Prismen bildet und ein werthvolles Reagens auf Schwefelwasserstoff ist, mit dem es in alkalischer Lösung eine (vergängliche) prächtig purpurblaue Färbung giebt.

B. Halogenverbindungen des Cyans.

Chlorcyan, $\text{CN}.\text{Cl}$ (*Berthollet*). Farbloses Gas, condensirbar, Siedepunkt $+15,5^\circ$, in Wasser etwas löslich, von furchtbar stechendem Geruch, welches durch Einwirkung von Chlor auf Quecksilbercyanid oder auch auf verdünnte Blausäure dargestellt wird:



Leicht polymerisirbar zu Cyanurchlorid (s. u.). Bildet mit Kalilauge Chlorkalium und das Kalisalz der Cyansäure, CNOH , als deren Chlorid es erscheint:



Bromcyan, CNBr . Ganz analog. Durchsichtige Prismen.

Jodecyan, CNI . Schöne weisse, sehr sublimationsfähige Prismen von intensivem Geruch nach Cyan und Jod. Sehr giftig. Wird erhalten aus Quecksilbercyanid und Jod, neben Quecksilberjodid.

Polymer: Cyanurchlorid, *Trichlorcyan*, $(\text{CN})_3\text{Cl}_3$. Erhalten aus Chlorcyan, oder durch Einwirkung von Chlor auf Cyanwasserstoff in ätherischer Lösung. Schöne weisse Krystalle, Schmelzpunkt 145° , Siedepunkt 190° , von stechendem Geruch. Zersetzt sich mit kochendem Wasser zu Salzsäure und Cyanursäure, $(\text{CN})_3.(\text{OH})_3$, als deren Chlorid es erscheint. Es enthält das dreiwerthige Radical $(\text{CN})_3^{\text{III}} = \text{Tricyan}$ (siehe Cyanursäure).

C. Cyansäure und Cyanursäure.

Beim Erhitzen des Harnstoffs für sich oder im Chlorstrome entsteht Cyanursäure (S. 258). Wird diese der trockenen Destillation unterworfen und die Dämpfe in einer Kältemischung condensirt, so erhält man die

Cyansäure, CNOH , als eine leicht bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit ($\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3 = 3\text{CNOH}$).

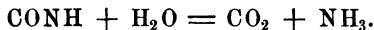
Dieselbe ist sehr unbeständig; beim Herausnehmen aus der Kältemischung verwandelt sie sich unter explosionsartigem Auf-

kochen in eine weisse porcellanartige Masse, das polymere Cyamelid $(\text{CONH})_x$. Letzteres zerfällt beim Erhitzen wieder rückwärts. Mit Ammoniak vereinigt sich die Cyansäure zu cyansaurem Ammoniak.

Cyansaures Kali, CNOK (häufig auch Kaliumisocyanat genannt), wird durch Schmelzen von Cyankalium oder gelbem Blutlaugensalz mit Blei- oder Mangansuperoxyd dargestellt ($\text{CNK} + \text{O} = \text{CNOK}$). Dasselbe bildet weisse, in Alkohol und in Wasser leicht lösliche Blättchen.

Cyansaures Ammoniak, $\text{CNO}(\text{NH}_4)$, bildet eine weisse krystallinische Masse, und ist besonders interessant wegen seiner leichten Umwandelbarkeit in den isomeren Harnstoff (s. d.).

Durch Zusatz von Salzsäure zu diesen Salzen entstehen statt der freien Cyansäure ihre Verseifungsproducte Kohlensäure und Ammoniak:

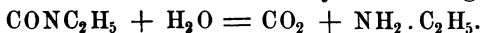


Durch Zusatz verdünnter Essigsäure wird zwar diese Zersetzung vermieden, indessen geht die Cyansäure in die polymere Cyanursäure über, deren saures Kalisalz langsam auskrystallisirt.

Von der Cyansäure leiten sich durch Austausch des Wasserstoffs gegen Alkoholradicale zwei isomere Classen von *Alkoholderivaten* ab. Man nennt die Abkömmlinge mit der Formel $\text{N}\equiv\text{C}\cdot\text{OR}$ die *normalen*, jene des Typus $\text{O}=\text{C}=\text{NR}$ die *Isoverbindungen*.

I. Destillirt man cyansaures Kali mit Aethyljodid, besser mit äthylschwefelsaurem Kali, so entsteht der

Isocyansäureäthylester, „gewöhnlicher Cyansäureäther“, $\text{CO}\cdot\text{NC}_2\text{H}_5$, als erstickend riechende, farblose, unzersetzt bei 60° siedende, sich mit Wasser zersetzende Flüssigkeit. Dieselbe besitzt nicht die Eigenschaften eines Säureesters, sondern zerfällt durch Alkalien oder Säuren unter Aethylaminbildung:



Durch Wasser, welches in gleichem Sinne wirkt, entstehen complicirtere Harnstoffderivate; durch Ammoniak und Aminbasen Abkömmlinge des Harnstoffs (S. 269), durch Alkohol solche der Carbaminsäure (S. 268).

Constitution. Die Bildung von Aethylamin beweist, dass der Stickstoff des Cyansäureäthers mit dem Alkoholradical direct in Bindung steht, so dass seine Constitution die folgende ist: $\text{O}=\text{C}=\text{N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$.

Ob aber auch dem cyansauren Kali und der freien Cyansäure analoge Constitution zukommt, ist fraglich (wegen der mehrfach beobachteten leichten Umwandelbarkeit von normalen in Isoverbindungen, s. u.); theoretische Gründe machen vielmehr für die Cyansäure die Formel $\text{N}\equiv\text{C}-\text{OH}$ wahrscheinlicher, nach welcher sie als die normale (dem Chlorcyan als ihrem Chlorid entsprechende) Cyansäure erscheint. Das Kaliumcyanat wäre hiernach $\text{N}\equiv\text{C}-\text{O}-\text{K}$.

II. Als *isomer* mit diesen Cyansäureäthern werden betrachtet die sogenannten Cyanätholine, welche durch Einwirkung von Chlorcyan auf Natriumalkoholate entstehen sollen, z. B.:

Cyanätholin, $\text{CN}.\text{OC}_2\text{H}_5$. Die Cyanätholine erscheinen nach jener Bildungsweise als Derivate der normalen Cyansäure, $\text{CN}.\text{OH}$. Ihre chemische Natur ist noch nicht genügend erforscht:

Polymer: Cyanursäure, $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3$, $= (\text{CN})_3(\text{OH})_3$ (Scheele). Die S. 256 besprochene Bildung der Cyanursäure durch Erhitzen von Harnstoff wird leicht verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, dass dieser aus den Bestandtheilen von Cyansäure und Ammoniak besteht, so dass durch Abspaltung des letzteren erstere frei wird, sich aber polymerisirt.

Die Cyanursäure bildet durchsichtige, krystallwasserhaltige, verwitternde Prismen ($+ 2\text{H}_2\text{O}$), welche in heissem Wasser leicht löslich sind. Sie ist eine dreibasische Säure. Ihr Natriumsalz ist in concentrirter Natronlauge schwer löslich, das Cuprammonsalz ist schön violett (charakteristisch). Durch längeres Kochen mit Salzsäure wird sie zu Kohlensäure und Ammoniak verseift, durch Phosphorpentachlorid in Cyanurchlorid verwandelt, aus welchem sie umgekehrt durch Wasser entsteht (s. S. 256).

Auch von der Cyanursäure leiten sich zwei *isomere* Classen von *Alkoholderivaten* ab:

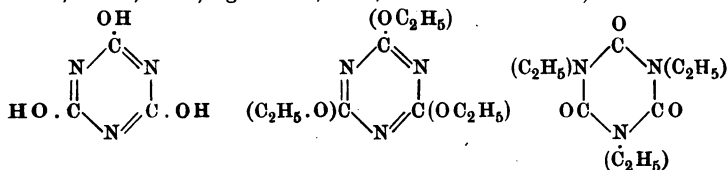
1. Die normalen **Cyanursäureäther**, z. B. $\text{C}_3\text{N}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, farblose Flüssigkeit, welche sehr leicht in die isomeren

2. **Isocyanursäureäther**, *Tricarbimidäther*, z. B. $\text{C}_3\text{O}_3(\text{NC}_2\text{H}_5)_3$, übergehen. Letztere, farblose Flüssigkeiten, entstehen daher statt jener häufig, so bei der Destillation von cyanursaurem mit äthylschwefelsaurem Kali. Sie bilden sich ferner aus den Isocyansäureäthern durch Polymerisation.

Die normalen Verbindungen geben bei der Verseifung Alkohol, die Isomeren Aethylamin.

Die *Constitution* der Cyanursäure ergibt sich aus ihren Beziehungen zum Cyanurchlorid als $(\text{CN})_3.(\text{OH})_3$, diejenige ihrer Alkylderivate aus ihrem Verhalten bei der Verseifung. Die normalen Verbindungen enthalten daher wie Cyanurchlorid das dreierwerthige Radical *Tricyan*,

$(\text{CN})_3$, dessen Stickstoff- und Kohlenstoffatome man als abwechselnd einfach und doppelt an einander zu einem „geschlossenen Ring“ gebunden annimmt, während man die Isocyanursäureäther von einer hypothetischen Stammsubstanz ableitet, die aus drei „ringförmig“ mit einander verbundenen CO- und NH-gruppen besteht (vergl. A. W. Hofmann, B. 18, 2755; vgl. B. 18, 3261, und Benzolderivate):



Cyanursäure

Cyanursäureäther

Isocyanursäureäther.

Ausser der Cyanursäure und dem Cyamelid (S. 257) existiren noch andere *Polymeren* der Cyansäure (vergl. z. B. J. pr. Chem. 32, 461).

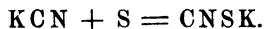
Ferner sind in der aromatischen Reihe Abkömmlinge einer **Diisocyansäure**, $(\text{CO})_2 \cdot (\text{NH})_2$, bekannt (B. 18, 764).

D. Sulfocyansäure und Derivate.

Sulfocyansäure, *Thiocyansäure*, $\text{CN} \cdot \text{SH}$, entsteht aus ihrem Quecksilbersalz durch Zerlegung mit Chlorwasserstoff. Sie bildet eine gelbliche, stechend riechende Flüssigkeit, welche nur in verdünnter wässriger Lösung, wasserfrei nur in einer Kältemischung beständig ist und sich bei gewöhnlicher Temperatur polymerisirt zu einem gelben amorphen Körper. In concentrirter wässriger Lösung zersetzt sie sich unter Bildung von

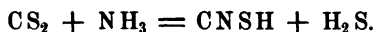
Persulfocyansäure, $\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3\text{H}_2$ (gelbe Krystalle).

Sulfocyankalium, *Rhodankalium*, *Thiocyankalium*, CNSK . — So wie das Cyankalium sich mit Sauerstoff zu cyansaurem Kali vereinigt, so tritt es auch leicht mit Schwefel zu Sulfocyankalium zusammen, sowohl beim Zusammenschmelzen mit Schwefel wie auch schon beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung mit gelbem Schwefelammonium:



Man stellt es dar durch Zusammenschmelzen von gelbem Blutlaugensalz mit Pottasche und Schwefel. Es bildet lange, farblose, zerfliessliche Prismen, die sich in Wasser sehr leicht (unter Kälteerzeugung) und auch in heissem Alkohol leicht lösen.

Sulfocyanammonium, *Rhodanammonium*, $\text{CNS}(\text{NH}_4)$. Entsteht durch Erwärmen eines Gemisches von Schwefelkohlenstoff, concentrirtem Ammoniak und Alkohol (*Millon*):



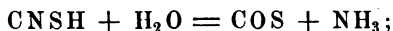
Als Zwischenproducte entstehen dithiocarbaminsaures und trithiocarbonsaures Ammoniak (s. S. 272).

Farblose, zerfliessliche, in Alkohol leicht lösliche Tafeln. Geht beim Erhitzen auf 130 bis 140° theilweise in den isomeren Sulfoharnstoff über (Analogie mit cyansaurem Ammoniak).

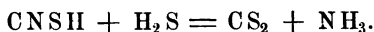
Fällt aus Silbersalzen **sulfocyansaures Silber** (weiss), und wird daher zum Titriren des Silbers benutzt (Indicator: Ferrisulfat). Giebt mit Eisenoxysalzen eine dunkel blutrothe Färbung von **Kaliumferrisulfocyanat**, $\text{Fe}_2(\text{CNS})_6 + 9\text{KCNS}$. (Höchst empfindlich.)

Das **Mercurorhodaat**, $\text{Hg}_2(\text{CNS})_2$, ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches beim Verbrennen sein Volumen stark vergrössert (Pharaoschlängen). Das **Aluminiumsalz** findet beim Alizarinrothdruck Verwendung.

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Sulfocyanate unter Bildung von Kohlenoxysulfid:



Schwefelwasserstoff zerlegt in Schwefelkohlenstoff und Ammoniak:



Als Sulfanhydrid der Sulfocyansäure ist zu betrachten das **Cyan-sulfid**, $(\text{CN})_2\text{S}$, welches aus Jodcyan und sulfocyansaurem Silber entsteht und farblose, leicht lösliche Tafeln von scharfem Geruch bildet.

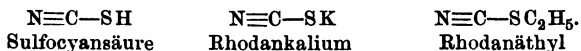
Wie von der Cyansäure leiten sich von der Sulfocyansäure durch Austausch des Wasserstoffs gegen Alkoholradicale zwei *isomere* Classen von *Alkoholderivaten* ab.

I. Durch Eintritt von Alkoholradicalen an die Stelle des Wasserstoffs der Sulfocyansäure entstehen die *Ester* derselben.

Sulfocyanäthyl, *Rhodaäthyl*, $\text{CN} \cdot \text{SC}_2\text{H}_5$, wird 1) durch Destillation von äthylschwefelsaurem Kali mit Rhodankalium, oder 2) durch Einwirkung von Chloreyan auf Mercaptide gewonnen. Es bildet eine farblose, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, lauchartigem, stechendem Geruch und dem S.-P. 142°. Durch alkoholisches Kali ist es in normaler Weise verseifbar unter Rückbildung von Rhodankalium; bei anderen Umsetzungen bleibt jedoch das Alkoholradical mit Schwefel vereinigt.

So wirkt Wasserstoff in statu nascendi ein unter Bildung von Mercaptan, und kochende Salpetersäure oxydirt zu Aethylsulfosäure.

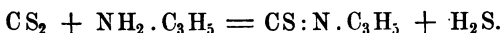
Aus der Bildungsweise 2) und den Reactionen der Sulfocyanester geht hervor, dass der Schwefel in ihnen an das Alkoholradical gebunden ist. In den Salzen ist er mithin an das betreffende Metall gebunden, in der freien Säure an Wasserstoff. Hieraus folgen die *Constitutionsformeln*:



Sulfocyanssäureallylester, $\text{CN}.\text{SC}_3\text{H}_5$. Farblose Flüssigkeit von lauchartigem Geruch. S.-P. 161°. Verwandelt sich beim Destilliren in das isomere Senföl (s. u.).

II. Isomer mit den Sulfocyanssäureestern sind die *Senföle*.

Allylsenföl (*gewöhnliches Senföl*), $\text{CS}:\text{N}.\text{C}_3\text{H}_5$. Wird aus dem Samen des schwarzen Senfes (*Sinapis niger*) durch Destillation mit Wasser dargestellt. Es bildet eine in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit von stechendem Geruch, die auf der Haut Blasen zieht. S.-P. 151°. Es entsteht bei der Destillation des Allylsulfocyanats aus diesem durch Umlagerung. Ferner erhält man es durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf das entsprechende primäre Amin, das Allylamin, nach der empirischen Gleichung:

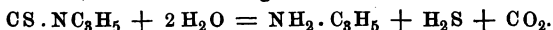


Die Reaction erfolgt nicht direct im Sinne dieser Gleichung, vielmehr entsteht zunächst das Allylaminsalz der Allyldithiocarbaminsäure, welches durch Destillation mit Quecksilberchlorid in Senföl übergeht (siehe Dithiocarbaminsäure, S. 273).

Dem Allylsenföl sind sehr ähnlich **Aethylsenföl**, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}.\text{CS}$ (S.-P. 134°). **Methylsenföl**, CH_3NCS (fest, Sm.-P. 34°, S.-P. 119°) etc., welche man in analoger Weise erhält.

Die Senföle entstehen auch durch Destillation alkylirter Thioharnstoffe (S. 274) mit syrupdicker Phosphorsäure (*Hofmann*, B. 15, 985), oder mit concentrirter Salzsäure.

Bei der Verseifung zerfallen die Senföle unter Rückbildung des primärenamins, aus dem sie dargestellt werden:



Mit den Thioharnstoffen (S. 273) hängen sie durch verschiedene Reactionen zusammen, desgleichen mit den Cyansäureäthern, da in diesen Sauerstoff gegen Schwefel, in ihnen umgekehrt Schwefel gegen Sauerstoff ersetzt werden kann.

Die *Constitution* der Senföle folgt aus ihren Beziehungen zu den primären Aminen; wie in diesen, so ist auch in ihnen das Alkyl an Stickstoff gebunden; mithin ist die Constitutionsformel des Methyl-

senföls $S=C=N-CH_3$ etc. Den Senfölen liegt also eine für sich unbekannte Isosulfocyanursäure, $SC=NH$, zu Grunde.

Polymere.

Sulfocyanursäure, $(C_3N_3)(SH)_3$. Gelbes Pulver, als Säure dreibasisch; das primäre Natriumsalz krystallisiert schön. Bildet sich bei der Einwirkung von Cyanurchlorid auf Schwefelnatrium, woraus ihre Constitution folgt. Ihr **Trimethylester** entsteht durch Polymerisation des Sulfocyanmethyls beim Erhitzen auf 180^0 , neben Methylsenfö (Umlagerung). (A. W. Hofmann, B. 18, 2196; Klason, B. 19, Ref. 136.)

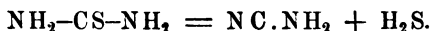
E. Cyanamid und Derivate.

Cyanamid, $CN.NH_2$ (Bineau). Das Cyanamid bildet sich:

1. Durch Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Lösung von Ammoniak:



2. Durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Sulfoharnstoff in wässriger Lösung („Entschwefelung“):



Es ist eine farblose, krystallinische, zerfliessliche, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Masse, vom Sm.-P. 40^0 . Es verwandelt sich beim Erhitzen auf 150^0 unter explosionsartigem Aufkochen in das polymere Dicyandiamid (s. u.), desgleichen beim Eindampfen der Lösung oder beim Aufbewahren.

Bei Einwirkung verdünnter Säuren fixirt es die Elemente des Wassers unter Bildung von Harnstoff $[CN(NH_2) + H_2O = CO(NH_2)_2]$, und in analoger Weise vereinigt es sich mit Schwefelwasserstoff (wieder) zu Sulfoharnstoff. Beim Erhitzen mit Ammoniaksalzen liefert es Guanidinsalze (S.-274).

Das Cyanamid verhält sich wie eine schwache Base, es bildet krystallinische, leicht zersetzliche Salze; gleichzeitig aber auch wie eine schwache Säure: so bildet es ein Natriumsalz, $CN.NHNa$, ein Blei-, ein Silbersalz etc. Letzteres hat die Formel CN_2Ag_2 und bildet ein gelbes Pulver.

Auch vom Cyanamid leiten sich zwei isomere Arten von Alkohol-derivaten ab, indem Wasserstoff gegen Alkyl ersetzt wird.

1. **Methyl-, Aethyl-cyanamid** entstehen z. B. aus Monomethyl- etc. -sulfoharnstoff. **Diäthylecyanamid**, $CN_2(C_2H_5)_2$, wird

durch Behandlung von Cyanamidsilber mit Jodäthyl erhalten. Durch Säuren wird es zu Kohlensäure, Ammoniak und Diäthylamin verseift; es besitzt daher die unsymmetrische *Constitution* $\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; hieraus folgt für das Cyanamid mit grosser Wahrscheinlichkeit die dem Namen entsprechende Formel $\text{N}\equiv\text{C}-\text{NH}_2$.

II. Andere Cyanamidderivate (zumal in der aromatischen Reihe bekannt) leiten sich von einem hypothetischen Isomeren des Cyanamids, $\text{NH}=\text{C}=\text{NH}$, dem *Carbodiimid*, ab, z. B. **Diphenylcarbodiimid**, $\text{CN}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Sie werden gleichfalls durch Kochen mit Säuren in Kohlensäure und Amin gespalten.

Polymere. Dicyandiamid, Param, $\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$ (s. v. S.), krystallisiert in schönen flachen Nadeln oder Prismen, und hat wahrscheinlich die *Constitution* $\text{N}\equiv\text{C}-\text{NH}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ (B. 19, 440). Bei stärkerem Erhitzen bildet es wie das Cyanamid **Melam**, $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{11}$, ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches auch durch stärkeres Erhitzen von Sulfocyanammonium entsteht und durch Behandlung mit Schwefelsäure in Melamin übergeht.

Melamin, Cyanuramid, $\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6$ (Liebig 1838), bildet glänzende, rhombische, in Alkohol und Aether unlösliche Octaëder. Es besitzt basische Eigenschaften. Durch Kochen mit Säuren wird successive Amid gegen Hydroxyl ersetzt unter Bildung von **Ammelin**, $(\text{CN})_3(\text{NH}_2)_2\text{OH}$, **Ammelid**, $(\text{CN})_3(\text{NH}_2)(\text{OH})_2$, und schliesslich **Cyanursäure**, $(\text{CN})_3(\text{OH})_3$. Das Melamin hat daher die *Constitution* $(\text{CN})_3(\text{NH}_2)_3$.

Auch von ihm leiten sich wieder Alkoholderivate durch Eintritt von Alkyl an Stelle von Wasserstoff ab: *alkylierte Melamine*; und zu diesen existirt wieder eine isomere Classe von Verbindungen, welche das hypothetische „**Isomelamin**“, $[\text{C}(\text{NH})]_3(\text{NH})_3$, zur Stammsubstanz haben. Hierhin gehören die Polymerisationsproducte der Alkylcyanamide.

Näheres: A. W. Hofmann, B. 18, 2755, 3217; Rathke, B. 20, 1056.

F. Anhang. Zur Theorie der Isomeren in der Cyangruppe.

Wie dargelegt, leiten sich von der Blausäure, der Cyansäure, der Sulfocyansäure und dem Cyanamid, sowie von den bezüglichen Polymeren jedesmal zwei Classen isomerer Alkoholderivate ab, die sich durch ihre Spaltungsproducte scharf unterscheiden. Dieselben entsprechen eigentlich je zwei isomeren Muttersubstanzen („*Normale*“ und „*Pseudo*“-*Form*, Ad. Baeyer), von denen aber stets nur eine in freier Form bekannt ist. Es ist dies die normale Verbindung (s. Hofmann l. c., vgl. hierzu Klason, B. 20, R. 317). Man kann das Fehlen der isomeren Formen dadurch erklären,

dass man annimmt, dass sie einen labilen Gleichgewichtszustand der Atome repräsentiren, und bei Versuchen zur Darstellung daher gleich sich in die andere, stabile, Form umlagern. Durch Ersetzung des Wasserstoffs gegen Alkyl werden meist beide Arten der Atomgruppierung existenzfähig, wenn gleich auch da noch ein Unterschied in der Stabilität beobachtet wird, insofern als die normalen Verbindungen sich verschiedentlich sehr leicht in die Isoverbindungen (Pseudoverbindungen) umwandeln. Demgemäss erhält man aus cyansaurem Kali direct statt des normalen den Iso-Cyansäureäther; Sulfocyanallyl lagert sich leicht in Allylsenfö um, statt Cyanursäure- werden für gewöhnlich Isocyanursäureäther erhalten u. s. f.

Man kann auch annehmen, dass den Muttersubstanzen beide Constitutionsformeln zukommen, d. h. dass ihre Atome durch Wanderung eines Wasserstoffatoms oft die eine, oft die andere Bindungsform annehmen, so dass jene bald nach der einen, bald nach der anderen Form reagiren („*Tautomerie*“; s. S. 24; *Butlerow*, A. 189, 76; vergl. *Laar*, B. 18, 648; 19, 730).

Verbindungen, für welche Derartiges gilt, sind ausser den obigen insbesondere: Sulfoharnstoff, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ und $\text{C}(\text{NH})\begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{SH} \end{smallmatrix}$; Thiamide einbasischer Säuren, $\text{R}-\text{CS}.\text{NH}_2$ und $\text{R}-\text{C}(\text{NH})\text{SH}$; Acetessigester (s. S. 226); Succinylbernsteinsäureester und Dioxyterephthalsäure (s. d.); Phloroglucin; Isatin (s. d.); Carbostyryl (s. d.) u. A. Die eine der betr. Formeln ist stets durch blosse Wanderung eines Wasserstoffatoms in die andere umwandelbar: „Wasserstoffisomere“. Nachgewiesen ist, dass manche jener Substanzen sowohl nach der einen wie nach der anderen dieser Formeln reagiren. Tritt bei solchen „tautomerer“ Substanzen der „Bindungswechsel“ ein, so spricht man von „*Desmotropie*“ (*Hantzsch* und *Herrmann*, B. 20, 2801; 21, 1754; *Baeyer*, A. 245, 189; *Förster*, B. 21, 1857). Bei den Derivaten des Succinylbernsteinsäureesters gehen diese „desmotropen Zustände“ mit physicalischen Verschiedenheiten Hand in Hand; sie sind bald gefärbt, bald farblos, und zugleich ist einer der Zustände stabil, der andere labil.

XIII. Kohlensäurederivate.

Die Kohlensäure ist eine zweibasische Säure, da sie zwei Reihen von $\frac{1}{2}$ Salzen bildet, z. B. Na_2CO_3 und NaHCO_3 . Das den Salzen zu Grunde liegende Hydrat, CO_3H_2 , gleich $\text{O}=\text{C}\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$,

ist unbekannt, dürfte aber in der wässerigen Lösung der Säure anzunehmen sein.

Ihrer empirischen Formel nach erscheint die Kohlensäure als niedrigste Oxyssäure $C_nH_{2n}O_3$, also der Glycolsäure homolog, und kann daher auch als Oxyameisensäure bezeichnet werden. Ihre zweibasische Natur erklärt sich daraus, dass die Carbonylgruppe ihren acidificirenden Charakter gleichmässig über beide Hydroxyle erstreckt. Da letztere an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, so ist auch die Nichtexistenz des freien Hydrats nach S. 137 etc. leicht verständlich.

Die Salze der Kohlensäure, desgleichen einige ihrer Derivate, wie der Schwefelkohlenstoff und das Kohlenstoffoxysulfid, werden schon in der anorganischen Chemie betrachtet. Dagegen sind hier zu besprechen die Ester, Chloride und Amide der Kohlensäure, von denen, wie bei allen zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$, je zwei Arten existiren, saure und neutrale. Die letzteren sind jenen der Oxalsäure oder Bernsteinsäure sehr ähnlich und beständig, die ersteren hingegen in freier Form höchst unbeständig und fast nur in Salzen bekannt. Auch gemischte Derivate sind vielfach dargestellt, z. B. Carbaminsäureäthylester, $CO(NH_2)(OC_2H_5)$, analog Oxamäthan (S. 233).

Uebersicht:

Neutrale Derivate	$CO(OC_2H_5)_2$ Kohlensäure- äthylester	$COCl_2$ Chlorkohlenoxyd	$CO(NH_2)_2$ Harnstoff
Saure Derivate	$CO(OC_2H_5) \cdot OH$ Aethylkohlen- säure	$CO(Cl)(OH)$ Chlorkohlensäure	$CO(NH_2)(OH)$ Carbaminsäure
Gemischte Derivate		$CO(Cl)(OC_2H_5)$ Chlorkohlen- säureäthyläther	$CO(NH_2)(OC_2H_5)$ Urethan

Die *Bildungsweisen* dieser Verbindungen sind meist völlig analog denjenigen der entsprechenden Derivate der einbasischen Säuren und der Oxalsäure.

A. Ester der Kohlensäure.

Kohlensäureäthylester, $CO(OC_2H_5)_2$. Bildung:

1. Durch Einwirkung von Aethyljodid auf Silbercarbonat.
2. Durch Einwirkung von Alkohol auf Chlorkohlensäureäther (also indirect aus Chlorkohlenoxyd und Alkohol, s. f. S.):



Kohlensäureäthylester bildet eine neutrale, bei 126° siedende, angenehm riechende Flüssigkeit, welche leichter als Wasser und darin unlöslich ist.

Analoge **Methyl-, Propyl- etc. -ester** existiren, desgleichen Ester, welche zwei verschiedene Alkoholradicale enthalten. Die Reihenfolge des Eintritts derselben ist gleichgültig (Beweis der Gleichwerthigkeit der beiden Hydroxyle).

Aethylkohlensäure, $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OH})$. Entspricht völlig der Aethylschwefelsäure, ist aber weit unbeständiger und daher nur in Salzen bekannt.

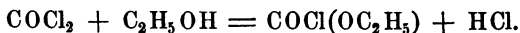
Das **äthylkohlensaure Kali**, $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OK})$, entsteht durch Einleiten von Kohlensäure in alkoholische Kaliumäthylatlösung: $\text{CO}_2 + \text{KOC}_2\text{H}_5 = \text{CO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{K}$. Perlmutterglänzende Blättchen, welche schon durch Wasser in Kaliumcarbonat und Alkohol gespalten werden.

B. Chloride der Kohlensäure.

Kohlenstoffoxychlorid, *Chlorkohlenoxyd*, *Phosgen*, COCl_2 (*Davy*). Analog dem Succinylchlorid, oder Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 . Entsteht durch directe Vereinigung von Kohlenoxyd mit Chlor im Sonnenlichte etc., ferner durch Oxydation von Chloroform mit Chromsäure. Farbloses Gas, unter + 8° flüssig, von äusserst heftigem, erstickendem Geruch. In Benzol löslich. Zersetzt sich als Säurechlorid mit Wasser zu Kohlensäure und Salzsäure.

Führt Säurehydrate unter Wasserabspaltung in ihre Anhydride über. Verwandelt Aldehyd in Aethylidenchlorid. Dient zur Darstellung von Farbstoffen. Giebt mit secundären Fettaminen Harnstoffe, mit secundären, aromatischen Aminen Carbaminchloride (B. 20, 783).

Chlorkohlensäure, $\text{COCl}(\text{OH})$, das saure Chlorid der Kohlensäure, analog Chloroxalsäure (Tab. S. 231), besitzt zu grosse Tendenz zum Zerfall in Kohlensäure und Salzsäure, als dass sie frei oder in Salzen bestehen könnte. Hingegen bildet sie als einbasische Säure Ester, z. B. den **Chlorkohlensäureäthylester**, *Chlorameisensäureester*, $\text{CO}(\text{Cl})(\text{OC}_2\text{H}_5)$, gleich $\text{Cl}-\text{CO}.\text{OC}_2\text{H}_5$, welcher durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf absoluten Alkohol entsteht (*Dumas* 1833):



Flüchtige, heftig riechende Flüssigkeit vom S.-P. 94°. Es reagirt ganz als Säurechlorid und wird als solches schon durch

Wasser zersetzt. Es ist daher vortrefflich geeignet, um die Carboxylgruppe synthetisch in viele Verbindungen einzuführen.

Die Chlorkohlensäuremethyl- etc. -ester sind sehr ähnlich.

C. Amide der Kohlensäure.

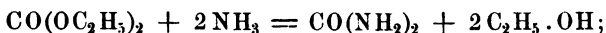
Das neutrale Amid der Kohlensäure ist der Harnstoff oder das Carbamid, das saure Amid (Aminsäure) die Carbaminsäure.

Als Imid der Kohlensäure erscheint die (nur in Derivaten bekannte) Imidokohlensäure, $C(NH) \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix}$ (Sandmeyer, B. 19, 862); ferner die hypothetische Nebenform der Cyansäure, $CO:NH$ (s. Tab. S. 248); als Diimid diejenige des Cyanamids, $C(NH)_2$, während man die Cyansäure als halbseitiges Nitril und das Cyanamid als Amid dieses Nitrils aufzufassen hat (s. das.). Das Amidin (s. S. 188) der Kohlensäure ist das Guanidin.

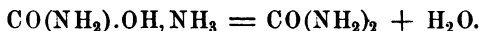
Das „Orthoamid“ der Kohlensäure, $C(NH_2)_4$, ist seither unbekannt, statt seiner entsteht Guanidin.

Die Bildung des Harnstoffs und der Carbaminsäure ist völlig analog derjenigen der Säureamide im Allgemeinen:

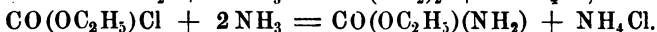
1. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Kohlensäureester:



2. Durch Abspaltung von Wasser aus (kohlensaurem oder carbaminsaurem Ammoniak. Kohlensäure und Ammoniak vereinigen sich in trockener Form direct zu carbaminsaurem Ammoniak (sogenanntem wasserfreiem kohlensaurem Ammoniak), $CO(NH_2).OH, NH_3$. Dies geht durch Erhitzen auf 135^0 oder durch den Einfluss eines electrischen Wechselstroms in Harnstoff über:



3. Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Kohlensäurechloride:



Carbaminsäure, $CO(NH_2)OH$. Das carbaminsaure Ammoniak (s. o.), eine weisse Masse, dissociirt schon bei 60^0 in Ammoniak und Kohlensäure. Seine wässrige Lösung fällt Chlor-

calciumlösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht, da Calciumcarbamat wasserlöslich ist; erhitzt man indess, so tritt Verseifung in Kohlensäure und Ammoniak ein, und Calciumcarbonat fällt nieder. — Der Aethylester der Carbaminsäure ist das

Urethan, $\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{OC}_2\text{H}_5)$. Bildung nach (3.) (Dumas 1833). Entsteht auch durch directe Vereinigung von Cyansäure mit Alkohol. Grosse Tafeln, Sm.-P. 47 bis 50° , siedet unzersetzt. In Wasser etc. leicht löslich. Wirkt schlaferregend.

Analoge **Carbaminsäure-methyl-** etc. -ester sind bekannt. Sie werden alle durch Alkalien leicht verseift und gehen beim Erhitzen mit Ammoniak in Harnstoff über.

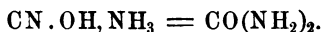
Carbaminchlorid, $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{Cl}$, entsteht aus Cyansäure und Salzsäure (Wöhler, A. 45, 357), ferner aus Phosgen und Salmiak bei 400° (Ann. 244, 29). Es bildet eine farblose Flüssigkeit oder lange Nadeln vom Sm.-P. 50° und S.-P. 61 bis 62° , von stechendem Geruch. Es reagirt heftig mit Wasser, bildet mit Alkoholen Urethane und dient zur Synthese aromatischer Säuren.

Aethylcarbaminsäureäthylester, $\text{CO}(\text{NH}.\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)$ (*Aethylurethan*), flüssig, S.-P. 175° , entsteht z. B. durch Erhitzen von Cyansäureäther mit Alkohol auf 100° (directe Vereinigung).

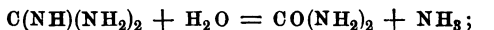
Harnstoff, *Carbamid*, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Im Harn aufgefunden 1773. Ist enthalten im Harn der Säugethiere, Vögel und einiger Reptilien, sowie in einigen anderen thierischen Flüssigkeiten.

Der erwachsene Mensch producirt täglich etwa 30 g. Harnstoff ist das Endproduct der oxydativen Spaltung der stickstoffhaltigen Verbindungen im Organismus.

Bildung. Aus Kohlensäureäthyläther, Carbaminsäure und Phosgen, s. oben. *Synthetisch entsteht er aus cyansaurem Ammoniak durch Umlagerung* beim Erwärmen oder Aufbewahren der wässrigen Lösung (Wöhler 1828, s. S. 1 und 257):



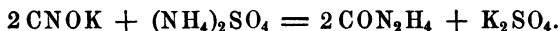
Entsteht ferner aus Cyanamid und Wasser (S. 262); durch partielle Verseifung von Guanidin (S. 274):



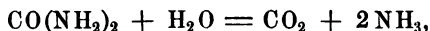
durch Erhitzen von Oxamid mit Quecksilberoxyd, durch Spaltung von Kreatin (S. 275) mit Alkali, durch Oxydation von Harnsäure etc.

Darstellung. 1. Aus Harn durch Eindampfen, Zusatz von Salpetersäure und Zerlegen des abgeschiedenen und gereinigten salpetersauren Harnstoffs mit Baryumcarbonat.

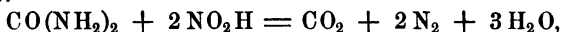
2. Aus Kaliumcyanat und somit aus Ferrocyankalium durch Erwärmen der Lösung mit Ammonsulfat:



Harnstoff bildet lange rhombische Prismen oder Nadeln von kühlendem Geschmack, in Wasser sehr leicht, in Alkohol leicht, nicht aber in Aether löslich. Sm.-P. 132°; bei stärkerem Erhitzen entstehen Ammoniak, Cyanursäure, Biuret (S. 270) und Ammelid (S. 263). Als Säureamid wird Harnstoff durch Kochen mit Alkalien oder Säuren oder Ueberhitzen mit Wasser verseift:



und durch salpetrige Säure in Kohlensäure und Stickstoff übergeführt:



desgleichen durch Natriumhypochlorit oder -bromid (*Davy, Knop*).

Auf der Messung des gebildeten Stickstoffs beruht die *Hüfner'sche* Harnstoffbestimmung (s. J. pr. Ch. (2) 3, 1).

Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 100° verwandelt sich der Harnstoff wieder in Cyansäure (Kalisalz) und Ammoniak.

Der basische Charakter des Ammoniaks ist im Harnstoff durch den Einfluss des (negativen) Carbonyls erheblich geschwächt.

Unter den Salzen des Harnstoffs mit Säuren sind zu erwähnen:

Harnstoffnitrat, $\text{CON}_2\text{H}_4 \cdot \text{HNO}_3$, glänzende weisse Blätter, in Wasser leicht, in Salpetersäure schwer löslich; ferner das **salzsaure**, **oxalsäure** und **phosphorsaure Salz**. — Wie das Acetamid bildet Harnstoff aber auch mit Basen Salze, besonders mit Quecksilberoxyd (z. B. $\text{CON}_2\text{H}_4 + 2 \text{HgO}$); endlich liefert er mit Salzen krystallisirende Verbindungen, z. B. **Harnstoff-Chlornatrium**, $\text{CON}_2\text{H}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ (glänzende Prismen), **Harnstoff-Silbernitrat**, $\text{CON}_2\text{H}_4 + \text{AgNO}_3$ (rhombische Prismen), **Harnstoff-Quecksilberchlorid** u. s. f. Der in einer neutralen wässrigen Harnstofflösung durch Mercurinitrat entstehende Niederschlag hat die Formel $2 \text{CON}_2\text{H}_4 + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 3 \text{HgO}$. Auf seiner Bildung beruht *Liebig's* Methode der Harnstofftitration (s. *Pflüger* u. *Bohland*, Arch. f. Phys. 38, 575).

Isomer mit Harnstoff ist das Amidoxim Isuret (S. 189).

Alkylirte Harnstoffe entstehen durch Austausch der Amidwasserstoffatome gegen Alkoholradicale.

Methylharnstoff, $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$,

α -Diäthylharnstoff, $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$,

Aethylharnstoff, $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$,

β -Diäthylharnstoff, $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{smallmatrix}$.

Man erhält sie nach dem Vorbilde der *Wöhler'schen* Harnstoffsynthese durch Vereinigung von Cyansäure mit Aminen, oder von Cyansäureäthern mit Ammoniak oder Aminen, z. B.:



ferner aus Aminen und Phosgen.

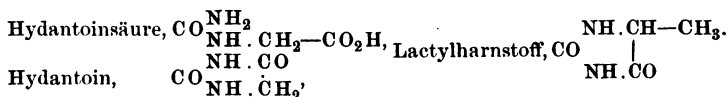
Sie sind dem Harnstoff zum Theil sehr ähnlich, zum Theil aber flüssig und unzersetzt flüchtig. Ihre *Constitution* ergibt sich aus der Natur der bei der Verseifung entstehenden Producte, unter Berücksichtigung der S. 109 besprochenen Gesetzmässigkeit, dass an Stickstoff gebundene Alkoholradicale durch verseifende Mittel von diesem nicht abgespalten werden.

Hydrazinderivate des Harnstoffs s. S. 125.

Säurederivate. Treten in den Harnstoff Säureradiale ein, so resultiren seine Säurederivate oder „*Ureide*“. Dieselben entstehen durch Einwirkung von Säurechloriden oder -anhydriden auf Harnstoff, oder auch durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ein Gemisch von Harnstoff und der Säure. Sie correspondiren in ihren Eigenschaften dem Diacetamid (S. 183). Hierhin gehören:

Acetylharnstoff, $\text{CON}_2\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$, Allophansäure, $\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{H})$.

Auch zweiwerthige einbasische Säuren bilden Ureide, und zwar sowohl in ihrer Eigenschaft als Alkohole, wie als Alkohole und Säuren gleichzeitig:



Das **Hydantoin**, *Glycolylharnstoff*, $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ (Nadeln, neutral), wie die **Hydantoinssäure**, *Glycolursäure*, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$ (Prismen), sind Derivate der Glycolsäure; ersteres geht durch partielle Verseifung in Hydantoinssäure über; durch weitere Verseifung tritt Spaltung in Kohlensäure, Ammoniak und Glycocoll ein. Sie bilden sich aus gewissen Harnsäurederivaten (Allantoin) durch Jodwasserstoff, und auch synthetisch; z. B. Hydantoinssäure aus Glycocoll und Cyansäure.

Methylhydantoin, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{N}_2\text{O}_2$, entsteht durch schwache Verseifung des Kreatinins (S. 275, Austausch von NH gegen O).

Ureide zweibasischer Säuren: s. Harnsäuregruppe S. 275.

Biuret, $\text{NH} \begin{array}{c} \text{CO} - \text{NH}_2 \\ \text{CO} - \text{NH}_2 \end{array}$, $= \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$, entsteht beim Erhitzen des Harnstoffs auf 160° :



Weisse Nadeln (+ H_2O), in Wasser oder Alkohol leicht löslich. Die alkalische Lösung giebt mit wenig Kupfersulfat eine schöne violett-rothe Färbung („Biuretreaction“). — Das Biuret entsteht auch durch Einwirkung von Ammoniak auf die **Allophansäureester** (S. 267). Letztere entstehen aus Harnstoff und Chlorkohlensäureestern:

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{Cl} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 = \text{CO}(\text{NH}_2)(\text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) + \text{HCl}$,
als krystallinische, in Wasser schwer lösliche Verbindungen. Die
Allophansäure ist in freier Form unbekannt. Das Biuret kann als
Amid derselben betrachtet werden.

D. Schwefelhaltige Abkömmlinge der Kohlensäure.

Zu den meisten beschriebenen Kohlensäurederivaten existiren analoge Verbindungen, in denen der Sauerstoff jener ganz oder theilweise gegen Schwefel ersetzt ist. Sie sind vielfach wieder in freier Form unbeständig, wegen zu leichter Verseifbarkeit zu Kohlensäure oder Kohlenoxysulfid oder Schwefelkohlenstoff, dagegen in Salzen oder wenigstens in Estern bekannt. Letztere sind insofern oft keine wirklichen Ester, als diejenigen, die ein Alkoholradical an Schwefel gebunden enthalten, bei der stets leicht erfolgenden Verseifung nicht die entsprechenden Alkohole, sondern Mercaptane liefern, dem innigen Charakter jener Bindung entsprechend.

Unter diesen Estern existiren zahlreiche *Isomerien*. So kennt man zwei Arten von Mono- wie von Dithiocarbonsäureestern, Isomere der Thio- und Dithiocarbaminsäureester, sowie der alkylirten Sulfoharnstoffe (Imidocarbaminsäurederivate). Von den zu Grunde liegenden Säuren etc. selbst ist nur je eine Form bekannt: Tautomerie, s. S. 263.

Uebersicht über die (zum Theil nur in Derivaten bekannten)

Stammsubstanzen:

CSO_2H_2	{	Trithiocarbonsäure,	$\text{CS}(\text{SH})_2$	{	Dithiocarbaminsäure,	$\text{CS}\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{SH} \end{matrix}$
		Carbonyldithiosäure,	$\text{CO}\begin{matrix} \text{SH} \\ \text{SH} \end{matrix}$		Imidocarbonedithios.,	$\text{C}(\text{NH})\begin{matrix} \text{SH} \\ \text{SH} \end{matrix}$
		Dithiocarbonsäure,	$\text{CS}\begin{matrix} \text{SH} \\ \text{OH} \end{matrix}$		Carbaminmonothios.,	$\text{CO}\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{SH} \end{matrix}$
		Carbonylmonothiosäure,	$\text{CO}\begin{matrix} \text{SH} \\ \text{OH} \end{matrix}$		Monothiocarbamins.,	$\text{CS}\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{matrix}$
		Monothiocarbonsäure,	$\text{CS}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$		Imidocarbonmono- thiosäure }	$\text{C}(\text{NH})\begin{matrix} \text{SH} \\ \text{OH} \end{matrix}$
		Thiophosgen,	CSCl_2		Thiocarbamid,	$\text{CS}\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$
	{	Thiocarbaminchlorid,	$\text{CS}\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{Cl} \end{matrix}$	{	Imidocarbamin- thiosäure }	$\text{C}(\text{NH})\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{SH} \end{matrix}$

Diese Verbindungen sind dreierlei Art. Die einen enthalten die Gruppe $\text{C}=\text{S}$: die „*Thiocarbon-*“ und „*Thiocarbamin-*“ Verbindungen; die anderen die Gruppe $\text{C}=\text{O}$: die „*Carbonyl-*“ und „*Carbamin-*“-Verbindungen; die dritten die Gruppe $\text{C}=\text{NH}$: die *Imidocarbon-* (*Imidocarbamin-*) -Verbindungen. So ist die **Constitution** in obigen Namen stets angedeutet (s. Ann. 211, 85).

Experimentell ergibt sie sich aus den Spaltungsproducten der Verbindungen bei der Verseifung. So zerfällt das Methylthiocarbamid, $\text{CS}(\text{NH})(\text{NH} \cdot \text{CH}_3)$, in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Methylamin, während der aus Thiocarbamid durch Jodmethyl als Jodid entstehende isomere Imidocarbaminthiosäuremethylester, „Imidocarbaminthiomethyl“, $\text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2)(\text{S} \cdot \text{CH}_3)$, in Kohlensäure, Ammoniak und Methylmercaptan gespalten wird und in freier Form in Cyanamid und Methylmercaptan zerfällt.

Thiophosgen. *Thiocarbonchlorid*, CSCl_2 . Durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff entsteht zunächst die Verbindung CCl_3-SCl , welche dann mit Zinnchlorür in Thiophosgen übergeführt wird. Letzteres ist eine rothe, leicht bewegliche, stark rauchende Flüssigkeit von süßlichem Geruch, welche die Schleimhäute angreift. Siedepunkt etwa 68 bis 74°. Ist dem Phosgen im chemischen Verhalten sehr ähnlich, aber gegen Wasser viel beständiger; es wird selbst von heissem Wasser nur allmähig zerlegt. Mit Ammoniak bildet es Rhodan ammon, nicht Thioharnstoff. Vgl. B. 20, 2376; 21, 337.

Geschwefelte Kohlensäuren. Die Trithiocarbonsäure besteht aus den Bestandtheilen von Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff, so dass der Schwefelkohlenstoff als ihr Sulfanhydrid erscheint. Die zweifach geschwefelten Kohlensäuren erscheinen als $\text{CS}_2 + \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{COS} + \text{H}_2\text{S}$, die einfach geschwefelten als $\text{COS} + \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$. Demgemäss vereinigt sich CS_2 mit Na_2S zu CS_3Na_2 , mit KSC_2H_5 zu $\text{CS}(\text{SC}_2\text{H}_5)\text{SK}$, mit KOC_2H_5 (alkoholischer Kalilösung) zu $\text{CS}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{SK}$, xanthogensaurem Kali. In ähnlicher Weise verbinden sich Kohlenoxysulfid, COS , und Thiocarbonchlorid, CCl_2 , mit Mercaptiden resp. Alkoholaten.

Trithiocarbonsäure, Sulfokohlensäure, CS_3H_2 , ist ein braunes, in Wasser unlösliches, leicht zersetzliches Oel; ihr

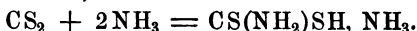
Aethylester, $\text{CS}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, eine bei 240° siedende Flüssigkeit.

Xanthogensaures Kali, $\text{CS}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{SK}$ (*Zeise*, Bildung s. oben), bildet schöne, in Wasser sehr leicht, in Alkohol weniger lösliche, farblose Nadeln. Mit Kupfersulfat entsteht das Kupferxanthogenat als gelber (daher der Name) unbeständiger Niederschlag. Verwendung: beim Indigodruck.

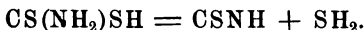
Mit Chloräthyl entsteht der neutrale Ester $\text{CS}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{SC}_2\text{H}_5)$. Die freie **Xanthogensäure** *Xanthonsäure*, $\text{CS}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{SH}$, ist ein in Wasser unlösliches, schon bei 25° in $\text{CS}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ zerfallendes Oel.

Geschwefelte Carbaminsäuren. Das Ammonsalz der

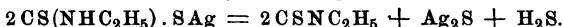
Dithiocarbaminsäure, $\text{CS}(\text{NH}_2)\text{SH}$, entsteht durch Vereinigung von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak in alkoholischer Lösung (siehe S. 260):



Die freie Säure ist ein röthliches Oel, das sich leicht in Rhodanwasserstoff und Schwefelwasserstoff zersetzt:



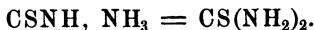
In analoger Weise vereinigt sich Schwefelkohlenstoff mit *primären* Aminen zu den Aminsalzen alkylirter Dithiocarbaminsäuren. So entsteht mit Aethylamin **äthyldithiocarbaminsaures Aethylamin**, $\text{CS}(\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)\text{SH}$, $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Werden solche Salze erhitzt, so bilden sie unter Schwefelwasserstoffentwicklung Dialkylthioharnstoffe, z. B. $\text{CS}(\text{NHC}_2\text{H}_5)_2$, Diäthylthioharnstoff; wird ihre Lösung mit Quecksilberchlorid versetzt, so fallen die Quecksilbersalze der Säuren nieder, welche beim Kochen mit Wasser in Quecksilbersulfid und das entsprechende Senföl zerfallen (Darstellung der letzteren, s. S. 261):



Secundäre Amine vermögen auch alkylirte Dithiocarbaminsäuren, die letzteren aber nicht, Senföle zu liefern (S. 261).

Dithiurethan, $\text{CS}(\text{NH}_2)(\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$, ist der Aethylester obiger Säure. Als **Thiurethan** bezeichnet man den Ester $\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$; als **Xanthogenamid** dessen Isomeres, $\text{CS}(\text{NH}_2)(\text{OC}_2\text{H}_5)$. **Methylxanthogenamid** ist dann beispielsweise $\text{CS}(\text{NH} \cdot \text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)$ etc.

Thiocarbamid, *Sulfoharnstoff*, *Thioharnstoff*, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (*Reynolds*), ist das Analogon des Harnstoffs. Seine *Bildungsweisen* sind denjenigen des letzteren durchaus ähnlich. So entsteht es aus sulfocyansaurem Ammoniak wie Harnstoff aus cyansaurem Ammoniak:



Die Umlagerung tritt aber erst bei höherer Temperatur (130°) ein und bleibt unvollständig, da Thiocarbamid beim Schmelzen umgekehrt Sulfocyanammonium zurückbildet (s. S. 260). Entsteht ferner aus Schwefelwasserstoff und Cyanamid:



Thioharnstoff bildet rhombische, sechseitige Prismen, in unreiner Form lange seideglänzende Nadeln, die in Wasser und Alkohol

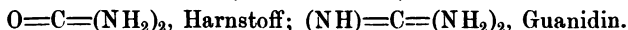
leicht löslich sind, bitter schmecken und neutral reagiren. Schmelzpunkt 172° . Leicht verseifbar zu Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Quecksilberoxyd entzieht Schwefelwasserstoff unter Cyanamidbildung. Bildet mit Säuren als schwache Base Salze, aber auch als Säure mit Quecksilberoxyd und ähnlichen Basen; vereinigt sich ferner mit Salzen. Einwirkung von Jodmethyl führt zum Imidocarbaminthiomethyl, $C(NH)(NH_2)(S.CH_3)$, s. S. 272 (*Bernthsen* und *Klinger*). Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 100° wird er in Rhodanwasserstoff (Rhodankalium) und Ammoniak zurückverwandelt.

Sowohl von Thioharnstoff wie von der isomeren hypothetischen Imidocarbaminthiosäure, $C(NH)(NH_2).SH$, leiten sich eine grössere Zahl alkylirter Derivate ab, z. B. **Methylthioharnstoff** (weisse Prismen). Manche *Alkylthioharnstoffe* zerfallen mit Salzsäure oder Phosphorsäure in Amin und Senföl (S. 261).

Auch Säurederivate des Thioharnstoffs, wie **Acetylthioharnstoff**, sind bekannt. Hierhin gehört z. B. das synthetisch darstellbare **Sulphydantoin**, welches aber dem S. 270 besprochenen Hydantoin nur unvollkommen analog ist, da es ein Derivat der Imidocarbaminthiosäure ist und bei der Spaltung Thioglycolsäure liefert, entsprechend der Formel $C(NH) \begin{matrix} \text{NH-CO} \\ \text{S-CH}_2 \end{matrix}$.

E. Amidine der Kohlensäure.

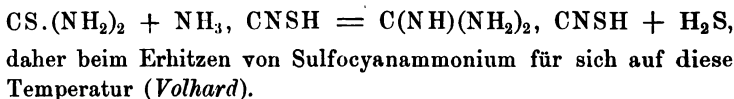
Guanidin, CH_5N_3 , $= C(NH)(NH_2)_2$ (*Strecker* 1861). Kann auch als Imidoharnstoff (Imidocarbamid) bezeichnet werden:



Bildung. Aus Guanin (s. S. 281) durch Oxydation; aus Cyanamid durch Erhitzen mit Jodammonium:



daher aus Jodcyan und Ammoniak. *Darstellung* aus Sulfoharnstoff durch Erhitzen mit Sulfocyanammonium auf 180 bis 190° :



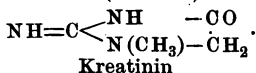
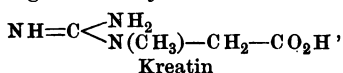
Guanidin ist eine sehr starke, in Wasser und Alkohol leicht lösliche krystallisirbare Base, welche an der Luft zerfliesst und Kohlensäure absorbirt, und sich mit einem Aequivalent Säuren zu Salzen verbindet. Besonders schön krystallisirt das **Guanidin-**

carbonat, $(\text{CN}_3\text{H}_5)_2$, H_2CO_3 (quadratische Säulen). — Guanidin ist leicht verseifbar, zunächst zu Harnstoff und Ammoniak, dann zu Kohlensäure und Ammoniak.

Zahlreiche alkylirte Guanidine sind dargestellt worden (aus Cyanamid und Aminen etc.). Dieselben zerfallen beim Erhitzen mit Schwefelwasserstoff unter Rückbildung von Thioharnstoffen und Aminen (s. Amidine, S. 188).

Durch directe Vereinigung von Cyanamid mit Glycocoll entsteht **Glycocyamin**, $\text{C}(\text{NH})\overset{\text{NH}_2}{\text{NH}}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$, welches unter Wasserverlust

Glycocyamidin bilden kann, $\text{C}(\text{NH})\overset{\text{NH}-\text{CO}}{\text{NH}}-\text{CH}_2$. Verwendet man statt des Glycocolls dessen Methylderivat, das *Sarkosin*, so erhält man in analoger Weise synthetisch Kreatin und Kreatinin (*Volhard*):



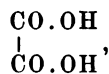
Kreatin, $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ (*Chevreul*), ist namentlich im Muskelsaft enthalten, und aus Fleischextract zu gewinnen (*Liebig*). Glänzende Prismen (+ H_2O), neutral, in heissem Wasser ziemlich, in Alkohol schwer löslich; Geschmack bitter. — Durch Erwärmen mit Säuren verliert es Wasser unter Bildung von

Kreatinin, $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$, welches ein ständiger Bestandtheil des Harns ist und ein charakteristisches Chlorzinkdoppelsalz, $2\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O} + \text{ZnCl}_2$, bildet. Es ist eine starke Base, löst sich in Wasser und Alkohol viel leichter als Kreatin, und wird durch Wasseraufnahme wieder in letzteres übergeführt.

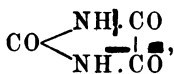
Durch mässige Verseifung entstehen aus Kreatinin Ammoniak und Methylhydantoin, aus Kreatin Harnstoff und Sarkosin.

F. Harnsäuregruppe.

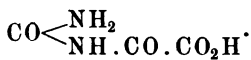
Wie die zweibasischen Säuren: Oxalsäure, Malonsäure, Tartronsäure und Mesoxalsäure mit Ammoniak Amide bilden, so können sie auch mit dem Ammoniakderivat Harnstoff zu amidartigen Verbindungen zusammentreten. Dabei können entweder zwei Molecüle Wasser sich abspalten, so dass kein Carboxyl mehr vorhanden bleibt, oder es wird nur ein Molecül Wasser eliminirt, so dass noch eine Carboxylgruppe dem Molecül verbleibt. Im ersteren Falle entstehen die sogenannten „*Ureide*“, im letzteren die sogenannten „*Ursäuren*“; z. B. aus Oxalsäure die Parabansäure und Oxalursäure:



Oxalsäure



Ureid (Parabansäure)



Ursäure (Oxalursäure)

Von der Malonsäure leitet sich analog ab die Barbitursäure ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$, Ureid), von der Tartronsäure die Dialursäure ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$, Ureid) und von der Mesoxalsäure das Alloxan ($\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4$, Ureid) und die Alloxansäure ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5$, Ursäure).

Es sind dies feste, meist schön krystallisierte Verbindungen von normalem Amidcharakter, welche daher durch Verseifung leicht rückwärts in Harnstoff (resp. Kohlensäure und Ammoniak) und die betreffende Säure gespalten werden. Die Ursäuren können als halbverseifte Ureide betrachtet werden und entstehen auch in diesem Sinne aus letzteren.

Analoge Verbindungen leiten sich auch von den Aldehyd- resp. Alkoholsäuren Glyoxylsäure, $\text{CH}(\text{OH})_2\text{CO}_2\text{H}$, und Glycol- säure, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, ab, von letzterer das Hydantoin (Ureid) und die Hydantoinensäure (Ursäure), s. S. 270, von ersterer die Allantursäure, $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$; nur zeigen sie ein etwas anderes Verhalten bei der Verseifung (s. daselbst).

Ausser diesen sogenannten „*Monureiden*“ existiren auch „*Diureide*“, d. h. Verbindungen, in deren Zusammensetzung zwei Molecüle Harnstoff eingetreten sind. Es sind das

die Harnsäure, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$, und ihre nahen Verwandten: Xanthin, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$, Theobromin, $\text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}_4\text{O}_2$, Caffeïn, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$, Hypoxanthin, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}$, und Guanin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$; ferner die Purpursäure, $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_6$, das Alloxantin, $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_7$, das Allantoin, $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3$, und andere Verbindungen.

Vorkommen. Manche Diureide kommen in der Natur vor. Die Harnsäure ist im Harn der Fleischfresser, dem Guano, den Schlangenexcrementen, in Harnsteinen und Gelenkconcretionen, auch im Blut und Muskelsaft der Carnivoren enthalten; das Xanthin in geringer Menge im Harn, im Blut, in der Leber, in einigen Harnsteinen u. s. f., fast stets in Begleitung von Hypoxanthin; das Guanin im Guano; das Carnin im Fleischextract. Theobromin findet sich in den Cacaobohnen (*Theobroma Cacao*), Caffeïn in den Kaffeebohnen, dem Thee, dem Paraguaythee (*Ilex*

paraguayensis), in der Guarana (den Früchten von Paullinia sorbilis) u. s. f.

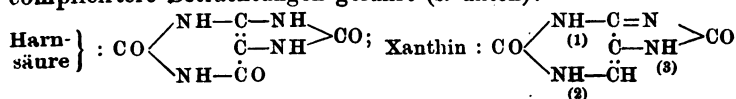
Viele dieser Verbindungen stehen auch unter einander in näherer Beziehung; Hypoxanthin bildet sich aus Harnsäure durch Natriumamalgam, Xanthin aus Guanin durch salpetrige Säure (Austausch von NH gegen O), Theobromin und Caffein aus Xanthin durch Methylierung; Hypoxanthin aus Carnin durch Salpetersäure.

Bildung. Aus den genannten Diureiden entstehen die oben erwähnten Ureide (oder andere Diureide), mehrfach neben Harnstoff, durch oxydative Spaltung (resp. Oxydation).

So liefert die Harnsäure mit Wasser und Bleisuperoxyd Allantoin; mit Salpetersäure je nach den Bedingungen Purpursäure, Alloxan, Alloxantin, Parabansäure; das Caffein mit Chlor Dimethylalloxan (und Methylharnstoff). Auch hängen jene Spaltungsproducte unter einander zusammen; z. B. giebt das Alloxan durch Reduction Alloxantin, Dialursäure, Barbitursäure, das Hydantoin resultirt aus Alloxansäure durch Oxydation und geht seinerseits durch Oxydation in Allantursäure über; Dialursäure und Alloxan vereinigen sich unter Wasseraustritt zu Alloxantin u. s. f.

Verschiedene dieser Ureide sind auch *synthetisch* aus Harnstoff und der betreffenden Säure dargestellt worden, wobei als wasserentziehendes Mittel besonders Phosphoroxchlorid in Anwendung gekommen ist. So hat man die Parabansäure (aus Oxalsäure) und die Barbitursäure (aus Malonsäure) dargestellt. Die Harnsäure ist synthetisch zugänglich geworden durch Erhitzen von Glycocoll mit Harnstoff, ferner indirect aus Acetessigester und Harnstoff (s. u.), durch deren Vereinigung zunächst das Methyluracyl (s. d.) entsteht. Daher können indirect auch Xanthin, Theobromin und Caffein synthetisch aufgebaut werden.

Die oben antipirten *Constitutionsformeln* der einfacheren Ureide und Ur-säuren folgen direct aus ihren Spaltungsproducten, Synthesen und gegenseitigen Beziehungen. Zu denjenigen der Harnsäure, des Xanthins und ihrer näheren Verwandten haben complicirtere Betrachtungen geführt (s. unten):



Das Guanin ist Imidoxanthin (O gegen NH ersetzt); Theobromin und Caffein sind Di- und Trimethylxanthin (CH_3 an Stelle der H-atome 1 und 3, resp. 1, 2 und 3). — Hiernach ist die Harnsäure das Diureid einer für sich unbekannten Verbindung $\text{C}(\text{OH})_2 = \text{C}(\text{OH})-\text{CO}_2\text{H}$ oder des Orthohydrats der Tartronsäure, $\text{C}(\text{OH})_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$.

Die meisten Ureide und Diureide haben den Charakter mehr oder weniger starker Säuren.

Da dieser Säurecharakter nicht, wie bei den Ursäuren, durch die Anwesenheit von Carboxyl zu erklären ist, so muss man annehmen, dass er auf einer ähnlichen Ursache beruht, wie jener der Cyansäure und des Succinimids, dass also die vertretbaren Wasserstoffatome Imidwasserstoffatome sind, deren chemischer Charakter durch die die Imidgruppe umgebenden Carbonylgruppen bestimmt wird. So wird z. B. verständlich, warum die Parabansäure (Formel s. S. 276) eine starke zweibasische Säure ist.

Von den hierhin gehörigen Verbindungen können nur einige der wichtigsten erwähnt werden.

(Vergl. *Liebig* und *Wöhler*, Ann. 26, 241 ff.; *Baeyer*, Ann. 127, 1, 199; 130, 129 u. s. f.)

Parabansäure entsteht aus Harnsäure durch Oxydation mit Salpetersäure. Sie bildet in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln oder Prismen. Die Salze, z. B. $C_3HKN_2O_3$, $C_3Ag_2N_2O_3$, sind unbeständig und gehen durch Wasseraufnahme in die gut krystallisirenden Salze der (einbasischen) **Oxalursäure** über.

Auch eine **Methylparabansäure**, $CO \begin{smallmatrix} N(CH_3)-CO \\ | \\ NH - CO \end{smallmatrix}$, und eine **Dimethylparabansäure**, $CO \begin{smallmatrix} N(CH_3)-CO \\ | \\ N(CH_3)-CO \end{smallmatrix}$, das „**Cholestrophan**“, sind bekannt. Erstere entsteht z. B. aus Methylharnsäure durch Salpetersäure (Prismen). Letztere wird aus Thein durch Salpetersäure, Chlorwasser etc., wie durch Behandeln des parabansäuren Silbers mit Jodmethyl dargestellt. Blättchen; destillirt unzersetzt.

Methyluracyl, $CO \begin{smallmatrix} NH-C(CH_3) \\ | \\ NH-CO \end{smallmatrix} \rangle CH$, entsteht durch Einwirkung von Harnstoff auf Acetessigester unter successivem Austritt von zwei Moleculen Wasser (*Behrend*, A. 229, 1).

Es bildet bei der Behandlung mit Salpetersäure durch Eintritt einer Nitrogruppe und Oxydation des Methyls zu Carboxyl die

Nitrouracylcarbonsäure, $CO \begin{smallmatrix} NH-C(CO_2H) \\ | \\ NH-CO \end{smallmatrix} \rangle C(NO_2)$; diese liefert durch Abspaltung des Carboxyls

Nitrouracyl, $CO \begin{smallmatrix} NH-CH \\ | \\ NH-CO \end{smallmatrix} \rangle C(NO_2)$, welches durch Reduction in Amidouracyl und

Isobarbitursäure, $CO \begin{smallmatrix} NH-CH \\ | \\ NH-CO \end{smallmatrix} \rangle C.OH$, **Oxyuracyl**, übergeht. Die letztere wird durch Bromwasser zu

Isodialursäure, wohl $CO \begin{smallmatrix} NH-C(OH) \\ | \\ NH-CO \end{smallmatrix} \rangle C(OH)$, oxydirt, aus welcher dann durch Erhitzen mit Harnstoff und Schwefelsäure die Harnsäure synthetisch entsteht (s. d.).

Barbitursäure, Malonylharnstoff. Grosse, farblose Prismen ($+ 2 \text{H}_2\text{O}$). Zweibasische Säure. Die ersetzbaren Wasserstoffatome sind jene der *Methylengruppe* CH_2 , nicht der Imidgruppe, da der aus dem Silbersalz durch Jodmethyl darstellbare Dimethylmalonylharnstoff beim Kochen mit Alkalien nicht Malonsäure, sondern Dimethylmalonsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$, liefert.

Dialursäure, Tartronylharnstoff. Starke zweibasische Säure. Farblose Nadeln oder Prismen; werden an der Luft roth, durch Oxydation zu Alloxantin.

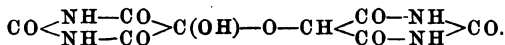
Alloxan, Mesoxalylharnstoff, $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{NH}-\text{CO} \\ \text{NH}-\text{CO} \end{smallmatrix} > \text{CO}$. Entsteht aus Harnsäure durch kalte Salpetersäure. Grosse, farblose, glänzende, rhombische Prismen ($+ 4 \text{H}_2\text{O}$), in Wasser leicht löslich, stark sauer; färbt die Haut bald purpurroth; Ferrosulfat färbt die Lösung indigblau. Verbindet sich mit Natriumbisulfit. Geht leicht in Alloxantin über. Die zugehörige „Ur-säure“, die **Alloxansäure**, aus Alloxan durch kaltes Alkali entstehend, ist eine strahlig-krystallinische, in Wasser leicht lösliche Masse.

Auch **Methyl-** und **Dimethylalloxan** sind bekannt; sie entstehen aus Methylharnsäure resp. Caffeïn durch Salpetersäure.

Das Diureid **Alloxantin**, $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_7$, steht nach seiner Zusammensetzung in der Mitte zwischen Tartronyl- und Mesoxalylharnstoff, durch deren Vereinigung es entsteht.

Man erhält es auch aus Alloxan durch Schwefelwasserstoff, oder direct aus Harnsäure durch Salpetersäure. Kleine harte Prismen ($+ 3 \text{H}_2\text{O}$), die sich an ammoniakhaltiger Luft roth, in Lösung durch Eisenchlorid und Ammoniak tief blau färben. Sein Tetramethylderivat,

Amalinsäure, $\text{C}_8(\text{CH}_3)_4\text{N}_4\text{O}_7$, entsteht aus Theïn durch Chlorwasser und bildet farblose Krystalle, die die Haut roth färben und deren Lösung durch Alkali veilchenblau wird. Durch Oxydation dieser beiden Verbindungen entstehen zunächst Alloxan resp. dessen Dimethylderivat, dann Parabansäure resp. Dimethylparabansäure. Daher hat Alloxantin vielleicht die Constitution:



Durch Erhitzen mit Ammoniak wird es übergeführt in

Murexid, das saure Ammonsalz der **Purpursäure**, $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_6$ ($+ \text{H}_2\text{O}$), vielleicht $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{NH}-\text{CO} \\ \text{NH}-\text{CO} \end{smallmatrix} > \text{C}(\text{OH})-\text{NH}-\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{CO}-\text{NH} \\ \text{CO}-\text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$, welche besonders beim Eindampfen der Harnsäure mit verdünnter

Salpetersäure, und Uebergiessen des Rückstandes mit Ammoniak entsteht: „Murexidprobe“ auf Harnsäure.

Das Murexid bildet vierseitige Tafeln oder Prismen ($+ \text{H}_2\text{O}$) von goldgrüner Farbe und löst sich in Wasser purpurroth, in Kalilauge blau. Fand früher als Farbstoff grosse Verwendung.

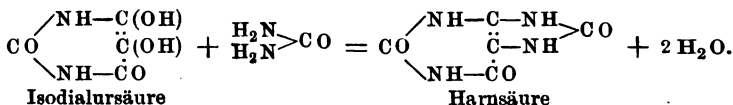
Das Allantoin ist ein Diureid der Glyoxylsäure, von der Constitution $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NH}-\text{CH}-\text{NH} \\ | \quad \quad | \\ \text{NH}-\text{CO} \quad \text{NH}_2 \end{array} > \text{CO}$. Es bildet glänzende

Prismen von neutraler Reaction, giebt mit Alkalien Salze und ist aus den Componenten synthetisch darstellbar. Kommt vor: in der Allantoisflüssigkeit der Kühe, im Harn saugender Kälber etc.

Harnsäure, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$ (Scheele 1776). Vorkommen s. o.

Synthesen: 1) Durch Erhitzen von Glycocoll mit Harnstoff (Horbaczewski, B. 15, 2678).

2) Durch Erhitzen der Isodialursäure mit Harnstoff und concentrirter Schwefelsäure (R. Behrend und O. Roosen, A. 251, 235):

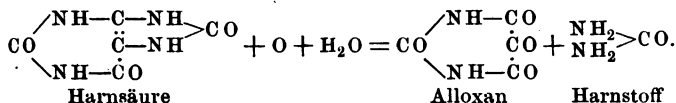


Darstellung aus Guano oder aus Schlangenexcrementen. Die Harnsäure ist ein in Wasser fast unlösliches, in Alkohol und Aether unlösliches weisses Pulver; in kalter concentrirter Schwefelsäure löst sie sich ohne Zersetzung und wird daraus durch Wasser wieder gefällt. Murexidreaction s. o. Ist eine schwache zweibasische Säure; bildet meist primäre Salze, z. B. $\text{C}_5\text{H}_3\text{KN}_4\text{O}_3$, ein in Wasser sehr schwer lösliches Pulver.

Die beiden Bleisalze, mit Jodmethyl behandelt, liefern **Methyl- und Dimethylharnsäure**, welche noch schwache zweibasische Säuren sind (indem offenbar neue Imidwasserstoffatome ersetzbar werden).

Constitution. Die oben gegebene Constitutionsformel wurde von Medicus aufgestellt und von E. Fischer, A. 215, 253, durch Untersuchungen complicirter Natur erwiesen, deren wichtigsten Ergebnisse die folgenden sind: 1) Harnsäure liefert durch gemässigte Oxydation Harnstoff und Alloxan; das Vorliegen eines Kohlensäurederivates und einer Kohlenstoffkette $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ ist dadurch bewiesen; 2) Harnsäure enthält vier Imidgruppen (s. o. Dimethylharnsäure), da man nach Einführung von vier Methylgruppen nach einander alle vier Stickstoffatome als Methylamin abspalten kann; 3) Dimethylharnsäure giebt bei der Oxydation Methylalloxan und Methylharnstoff.

Man hat daher z. B. folgenden Spaltungsvorgang:



Xanthin, $C_5H_4N_4O_2$, entsteht aus Guanin durch salpetrige Säure. Weisse, amorphe Masse, zugleich Base und Säure; bildet z. B. die Bleiverbindung $C_5H_2PbN_4O_2$, welche durch Jodmethyl in Theobromin übergeht.

Hypoxanthin, Sarkin, $C_5H_4N_4O$. In Wasser schwer löslich, dem Xanthin sehr ähnlich.

Theobromin, $C_7H_8N_4O_2$. Krystallinisches Pulver von bitterem Geschmack, in Wasser und Alkohol schwer löslich; bildet als Base und als Säure Salze. Das Silbersalz, $(C_7H_7AgN_4O_2)$, mit Jodmethyl behandelt, liefert Caffein (*Strecker*, und *Fischer*).

Caffein, gleich **Thein**, $C_8H_{10}N_4O_3$. Krystallisirt (+ H_2O) in schönen, seideglänzenden, langen Nadeln. In kaltem Wasser und Alkohol wenig löslich. Sublimirbar. Geschmack schwach bitter. Die Salze werden durch Wasser leicht zerlegt. Zerfällt durch Chlor in Dimethylalloxan und Monomethylharnstoff.

Guanin, $C_5H_5N_5O$. Amorphes, weisses, in Wasser unlösliches, in Ammoniak lösliches Pulver. Zweierwerthige Base. Bildet auch mit Basen Salze. Mit Kaliumchlorat und Salzsäure oxydirt liefert es Guanidin, Parabansäure und Kohlensäure. Ist ein Imid des Xanthins (enthält NH statt O), in welches es durch salpetrige Säure übergeht.

Adenin, $C_5H_5N_5$ (polymer Blausäure), ist eine aus den Pankreasdrüsen des Rindes, und aus den Theeblättern gewonnene, bei der Spaltung des Nucleins entstehende Base (lange Nadeln), welche durch salpetrige Säure in Hypoxanthin übergeht und daher dessen Imid ist.

Carnin. In heissem Wasser ziemlich leicht lösliches Pulver.

XIV. Kohlenhydrate.

Die meisten Kohlenhydrate sind schon lange bekannt. Der Rohrzucker wurde in der Runkelrübe 1747 von *Marggraf*, die Dextrose im Honig von *Glauber* aufgefunden. Die Ueberführbarkeit von Stärke in Zucker (s. S. 290) hat *Kirchhoff* 1811 beobachtet.

Als Kohlenhydrate bezeichnet man insbesondere drei Gruppen in der Natur weit verbreiteter mit einander nahe verwandter Substanzen, die des Traubenzuckers, $C_6H_{12}O_6$, die des Rohrzuckers, $C_{12}H_{22}O_{11}$, und die der Cellulose ($C_6H_{10}O_5$), welche sechs oder ein Multiplum von 6 Kohlenstoffatomen ent-

halten, neben Wasserstoff und Sauerstoff, die in demselben Verhältnisse wie im Wasser vorhanden sind.

Weiter gehört hierhin die Gruppe der *Pentosen*, z. B. Arabinose, $C_5H_{10}O_5$, welche früher als nach der Formel $C_6H_{12}O_6$ zusammengesetzt betrachtet wurde und dem Traubenzucker in manchen Punkten ähnlich ist.

Die Kohlenhydrate der Traubenzucker- wie der Arabinosegruppe unterscheiden sich von den sechs- bzw. fünfwerthigen Alkoholen $C_6H_{14}O_6$ und $C_5H_{12}O_5$ durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen. Sie sind ihrer chemischen Natur nach Aldehydalkohole oder Ketonalkohole (s. u.).

Die Verbindungen der beiden anderen Gruppen leiten sich von jenen der Traubenzuckergruppe durch Austritt von Wasser ab und sind Anhydride bzw. ätherartige Abkömmlinge derselben.

Die Kohlenhydrate zeigen manche *charakteristischen Reactionen*, welche unter den einzelnen Gruppen besprochen werden. Eine solche Reaction besteht darin, dass sie mit α -Naphтол (s. d.) und concentrirter Schwefelsäure eine schön tiefviolette Färbung geben (*Molisch*, B. 19, R. 746). Eine andere beruht auf ihrem Verhalten gegen Phenylhydrazin.

A. Pentosen.

1. **Arabinose**, $C_5H_{10}O_5$, gleich $CH_2(OH)-[CH(OH)]_3-CHO$, entsteht durch Kochen von arabischem Gummi mit verdünnter Schwefelsäure. Sie bildet rechtsdrehende Prismen, addirt Blausäure und liefert so das Cyanid einer Oxysäure, welche sich von der normalen Capronsäure ableitet (*Kiliani*, B. 20, 339, 1233).

2. **Holzzucker**, *Xylose*, $C_5H_{10}O_5$, entsteht aus dem Holzgummi (s. d.) und der Jute durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und ist der Arabinose sehr ähnlich (B. 22, 1046).

3. **Rhamnose**, *Isodulcit*, $C_6H_{12}O_5$, gleich $C_5H_9O_5(CH_3)$.

Wird aus mehreren Glycosiden, z. B. Xanthorhamnins (gelbe Nadeln, enthalten in den Gelbbeeren, *Rhamnus tinctoria* etc.) durch verdünnte Schwefelsäure erhalten. Farblose Krystalle, Sm.-P. 93^0 . Constitution: *E. Fischer* und *J. Tafel*, B. 20, 1091; 21, 1657, 2173.

B. Gruppe des Traubenzuckers, $C_6H_{12}O_6$.

(Glycosen, Glucosen.)

Die Glycosen sind süß schmeckende, meist krystallisirende, in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol schwer, in Aether nicht lösliche Verbindungen. Sie besitzen den Charakter fünfwerthiger Aldehyd- oder Ketonalkohole, und sind dem Mannit etc.

sehr ähnlich, von diesem aber u. a. unterschieden durch ihre Vergährbarkeit, ihre stark reducirenden Eigenschaften und ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin. Sie sind meist optisch activ.

Bildung. Die Glycosen entstehen ausserhalb der Pflanze aus den Kohlenhydraten der Rohrzucker- und Stärkegruppe durch Wasseraufnahme, welche durch Einwirkung von Fermenten oder durch Kochen mit verdünnten Säuren, insbesondere Salzsäure, bewirkt wird (s. S. 287 und 290).

Die in der Natur vorkommenden Glycosen sind seither noch nicht synthetisch erhalten worden, wohl aber die ihnen sehr nahe stehenden Acrosen.

Butlerow gewann durch Einwirkung von Kalkwasser auf Paraformaldehyd (Trioxymethylen, S. 141) das sogenannte Methylennitan, ein Gemenge verschiedener Körper, unter welchen sich Acrose findet. *O. Loew* erhielt in ähnlicher Weise aus Formaldehyd und Kalkmilch die Formose, gleichfalls noch ein Gemenge, in welchem eine wirkliche Glycose (Acrose) enthalten ist.

E. Fischer und *Tafel* haben dann durch Einwirkung von Barytwasser auf Acroleinbromid (S. 144) oder rohen Glycerinaldehyd („Glycerose“, dargestellt durch Oxydation des Glycerins mit Brom und Soda) zwei Zuckerarten, α - und β -Acrose, synthetisch dargestellt (vgl. B. 20, 821, 1088, 2566, 3384; B. 21, 988, 1805 ff.).

Verhalten. 1. Gährung. Die Glycosen sind meist direct gährungsfähig; sie vermögen mit Hefe zu vergähren, durch Bacterien Milchsäure- resp. Buttersäuregährung zu erleiden, und unter gewissen Bedingungen durch „schleimige Gährung“ in schleimige, dextrinartige Substanzen überzugehen.

2. Die Glycosen sind leicht oxydirbar und reduciren daher ammoniakalische Silberlösung, sowie beim Erwärmen *Fehling'sche* Lösung (S. 242). Durch Oxydation entstehen aus Traubenzucker je nach den Bedingungen Gluconsäure, Zuckersäure, Weinsäure, Oxalsäure; aus Fruchtzucker Glycolsäure, Erythritsäure, Traubensäure etc.; aus Galactose Galactonsäure oder Schleimsäure, aus Mannose Mannonsäure.

3. Mit Basen, besonders mit Kalk, bilden die Glycosen Alkoolate (*Saccharate*), welche durch Kohlensäure zersetzt werden und sich an der Luft durch Oxydation bräunen. Alkalien zersetzen die Glycosen unter Bräunung und z. B. Milchsäure-

bildung. Durch stärkere Einwirkung von Kalk entsteht aus Dextrose und Lävulose Saccharin (S. 219).

4. Lävulose wird durch Natriumamalgam in Mannit verwandelt ($C_6H_{12}O_6 + 2H = C_6H_{14}O_6$), weniger glatt auch Dextrose; Galactose in Dulcit.

5. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink oder Natriumacetat werden die Glycosen in *Pentacetyl-ester* verwandelt; sie sind daher fünfwerthige Alkohole.

6. Mit Phenylhydrazin entstehen zunächst unter Austritt eines Molecüls Wasser Verbindungen, $C_6H_{12}O_5(N_2HC_6H_5)$, welche den Charakter der *Hydrazone* (S. 141) besitzen und durch ihre Bildung den Aldehyd- oder Ketoncharakter der Glycosen bekunden. Bei weiterer Einwirkung des Phenylhydrazins tritt ein zweites Molecül des letzteren ein, indem Wasserstoff (2 Atome) eliminirt, also die Gruppe $=H.OH$ gegen $=N_2HC_6H_5$ ersetzt wird, und es entstehen *Osazone* (s. S. 221), gelb gefärbte, krystallisirende, für die einzelnen Glycosen charakteristische Verbindungen, z. B. Phenylglucosazon, $C_6H_{10}O_4(N_2HC_6H_5)_2 = C_{18}H_{22}N_2O_4$ (B. 20, 2566).

Durch Reduction der Osazone entstehen *Glucosamine*, z. B. aus Phenylglucosazon das Isoglucosamin, $C_6H_{11}O_5(NH_2)$, welche durch salpetrige Säure in Glucosen übergehen können.

Durch concentrirte Salzsäure entstehen aus den Osazonen *Osone*, z. B. Glucoson, $C_6H_{10}O_4(O)_2 = C_6H_{10}O_6$, (B. 22, 87), welche mit Zinkstaub und Essigsäure die Glucosen regeneriren.

Die Pentosen bilden ähnliche Hydrazone und Osazone.

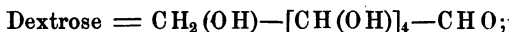
7. Kochen mit verdünnter Schwefelsäure führt die Glycosen (zumal Lävulose) wie die übrigen Kohlenhydrate in Lävulinsäure über (v. Ann. 243); daneben entstehen Huminsubstanzen.

8. Beim Erhitzen geben die Glycosen zunächst anhydridartige, dann caramelartige (S. 289) Verbindungen, schliesslich verkohlen sie.

9. Sie zeigen keine Aldehydreaction mit Fuchsin und schwefliger Säure (S. 141).

10. Mit Cyanwasserstoff vereinigen sich die Glucosen zu *Cyanhydrinen*, $C_6H_{12}O_5 < \begin{smallmatrix} OH \\ C \\ N \end{smallmatrix}$, welche durch Verseifung in Säuren, $C_6H_{12}O_5 < \begin{smallmatrix} OH \\ C \\ O_2H \end{smallmatrix}$, übergehen. Diese Säuren werden durch Natriumamalgam zu Aldehyden reducirt, welche homologe, synthetische Zuckerarten, „*Heptosen*“, „*Octosen*“ sind (E. Fischer). Die Constitution jener Säuren gestattet einen Rückschluss auf diejenige der zu ihnen führenden Glycosen (Kiliani, B. 18, 3066; 19, 767).

Constitution. Die Glycosen enthalten eine normale Kohlenstoffkette, da sie in normale Hexyl- bzw. Heptylsäure (nach 10) oder davon sich ableitende Lactone überführbar sind. Ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin erweist ihre Aldehyd- oder Ketonnatur, dasjenige gegen Essigsäureanhydrid ihren Alkoholcharakter. Da sie durch Reduction sechswerthige Alkohole liefern, so enthalten sie die 5 Hydroxyle an 5 verschiedene Kohlenstoffatome gebunden. Man gelangt so mit grosser Wahrscheinlichkeit zu den folgenden Constitutionsformeln (vgl. a. *Kiliani*, l. c.):



hiernach ist die Dextrose ein Aldehydalkohol, die Lävulose ein Ketonalkohol. Ihre reducirenden Eigenschaften sind hiernach leicht verständlich (s. Acetol, S. 220).

Die gleiche Constitutionsformel wie für Dextrose hat sich auch für Mannose und Galactose ergeben, welche daher *physicalische Isomere der Dextrose* vorstellen. Sie unterscheiden sich unter einander und von dieser zumal durch ihr ungleiches Drehungsvermögen. α -Acrose ist inactiv. Vgl. *E. Fischer*, l. c.

Tollens betrachtet die Glycosen als äthylenoxydartige, innere Anhydride von Aldehyd- oder Ketonhydraten. Vgl. a. B. 22, 2207.

1. **Traubenzucker, Dextrose**, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$. *Vorkommen*: Im Saft der meisten süssen Früchte, neben Lävulose; im Harn, zumal bei Diabetes u. s. f.

Bildung aus anderen Kohlenhydraten s. S. 283 und 287. Der aus Stärke erhaltene Zucker (Stärkezucker) enthält ausser Traubenzucker Dextrin und unvergärbare Substanzen. — Körnige, aus sechsseitigen Blättchen bestehende Masse vom Schmelzpunkt 86° ; krystallisirt aus Methylalkohol wasserfrei in feinen Prismen vom Schmelzpunkt 146° . Rechtsdrehend.

Eine frisch bereitete Lösung lenkt die Polarisationssebene fast doppelt so stark ab, als eine aufbewahrte oder zum Kochen erhitzte, welche Erscheinung man „Birotaion“ nennt. — Bestimmung des Traubenzuckers mittelst *Fehling'scher* Lösung s. z. B. J. pr. Ch. (2) 21, 254.

Dextrose-Phenylhydrazon, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$, bildet feine Krystalle vom Schmelzpunkt 144° .

Phenylglucosazon bildet schwer lösliche Nadeln (B. 17, 579) vom Schmelzpunkt 204° , giebt mit nascirendem Wasserstoff Isoglucosamin; dies mit salpetriger Säure Lävulose.

Pentacetyldextrose, $C_6H_7O(O C_2H_3O)_5$: Schmelzpunkt 111° .

Ein Glycosederivat ist das **Glucosamin**, $C_6H_{11}O_6(NH_2)$, welches aus Chitin durch verdünnte Säuren entsteht (B. 17, 241).

Isoglucosamin: s. o.

Glucoson, $CH_2(OH)-[CH(OH)]_3-CO-CHO$ (s. o.), bildet einen Syrup, der mit Bierhefe nicht gährt und mit Phenylhydrazin sofort das Osazon giebt.

2. **Mannose**, $C_6H_{12}O_6$, stereoisomer mit Dextrose, entsteht neben Lävulose durch vorsichtige Oxydation des Mannits; ferner durch Kochen von Reserve-Cellulose der Samen mit verdünnter Schwefelsäure und durch Reduction der Mannonsäure. Farblose, amorphe Masse, in Wasser sehr leicht löslich. Dreht schwächer rechts wie Dextrose und giebt das gleiche Oson. Mit Natriumamalgam geht sie leicht in Mannit über. Ihr **Hydrazon** (Schmelzpunkt 185°) ist in Wasser schwer löslich.

3. **Galactose**, $C_6H_{12}O_6$, entsteht neben Dextrose aus Milchsucker durch verdünnte Säure. Feine Nadeln, Schmelzpunkt 143° .

Bildet eine Pentacetylverbindung vom Schmelzpunkt 142° . Rechtsdrehend. Giebt bei der Oxydation Schleimsäure. Reagirt mit Hydroxylamin. Ihr **Hydrazon** schmilzt bei 158° , ihr **Osazon** bei 193° .

4. **α -Acrose**, $C_6H_{12}O_6$. Entsteht neben **β -Acrose** synthetisch nach S. 283 aus Glycerinaldehyd etc. Ist in der „Formose“ enthalten. Syrupförmig. Der ursprünglich entstehende Zucker ist noch nicht in reiner Form bekannt. Er ist nach E. Fischer vielleicht stereoisomer mit Dextrose. Aus seinem Osazon, **α -Acrosazon** (Schmelzpunkt 217°), wird durch Ueberführung mittelst Salzsäure in **α -Acrososon** (analog Glucoson) und Reduction des letzteren mit Zinkstaub und Essigsäure eine Acrose zurückerhalten. Dieselbe scheint aber nicht mehr identisch zu sein mit der ursprünglichen, da sie stereoisomer mit Lävulose und optisch inactiv ist.

5. **Fruchtzucker**, **Lävulose**, $C_6H_{12}O_6$, ist fast stets neben Dextrose im Saft der süßen Früchte, ferner neben letzterer im Honig enthalten. Entsteht neben Dextrose bei der Inversion (s. f. S.) des Rohrzuckers, und neben Mannose bei vorsichtiger Oxydation von Mannit; ferner aus Phenylglucosazon und somit indirect aus Dextrose, nach Seite 284. Leicht darstellbar durch Erhitzen von Inulin mit verdünnter Säure. Krystallisirt schwierig, in harten, wasserfreien, rhombischen Krystallen vom Schmelzpunkt 95° . Linksdrehend (stärker als Dextrose rechtsdrehend ist).

6. **Sorbose**, **Sorbin**, $C_6H_{12}O_6$. Im Vogelbeersaft. Krystalle. Vielleicht zu den Benzolderivaten gehört der

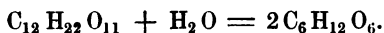
Inosit, *Phaseomannit*, *Dambose*, $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$, welcher sich im thierischen Organismus (Herzmuskel), sowie in vielen Pflanzen (unreifen Bohnen, Erbsen, Linsen) findet. Grosse verwitternde Krystalle. Reducirt *Fehling'sche* Lösung nicht.

C. Gruppe des Rohrzuckers, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

In die Gruppe des Rohrzuckers gehören alle die Verbindungen $C_{12}H_{22}O_{11}$, welche durch Einwirkung verdünnter Säuren (s. f. S.) in Glucosen, $C_6H_{12}O_6$, verwandelt werden. Auch die Raffinose, $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$, wird hierhin gerechnet.

Die Verbindungen der Rohrzuckergruppe krystallisiren leichter und sind beständiger als die Glycosen. Sie schmecken meist süß und besitzen ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie jene. Sie sind optisch activ. Gähren mit Ausnahme der Maltose nicht direct, sondern erst nach erfolgter Spaltung (s. u.) und reduciren (ausser Milch- und Malzzucker) *Fehling'sche* Lösung nicht oder nur schwer.

Sie werden durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder bei Einwirkung von Fermenten (Diastase, lösliches Hefeferment, s. S. 291) unter Wasseraufnahme in Glycosen gespalten:

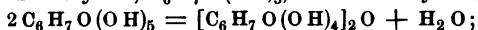


So spaltet sich der Rohrzucker in gleiche Molecüle Dextrose und Lävulose; analog zerfällt der Milchzucker in Dextrose und Galactose, die Maltose in zwei Molecüle Dextrose.

Wegen dieses Zerfalls heissen die Zucker dieser Gruppe auch „*Biosen*“, z. B. „*Lactobiose*“ = Milchzucker. Dem entsprechend ist die Raffinose eine „*Triose*“, Meletriose. Die Spaltung unter Wasseraufnahme heisst *Hydrolyse*, oder, speciell beim Rohrzucker, *Inversion*, und das aus letzterem erhaltene linksdrehende Gemenge Invertzucker, weil die ursprüngliche (+) Wirkung auf das polarisirte Licht sich umgekehrt hat.

Constitution. Die Verbindungen der Rohrzuckergruppe sind daher ätherartige Anhydride der Glycosen; also Rohrzucker = Dextrose-Lävuloseanhydrid; Malzzucker = Dextroseanhydrid etc.

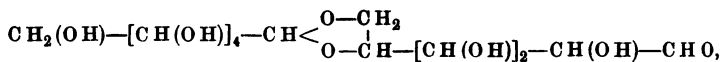
Bei dieser Anhydridbildung bleiben für je sechs Kohlenstoffatome der betreffenden Glycose, $C_6H_7O(OH)_5$, noch vier Hydroxyle übrig:



daher sind Rohrzucker etc. achtwerthige Alkohole. Dem entspricht,

dass durch Essigsäureanhydrid Octacetylesther, $C_{12}H_{14}O_8(O.C_2H_3O)_8$, entstehen.

Nach *E. Fischer* (B. 21, 2631; 22, 361) sind Lactose und Maltose stereoisomer und besitzen die Constitutionsformel:



welche eine Aldehydgruppe und eine acetalartige Bindung enthält. Dem entspricht die Reductionsfähigkeit der beiden Zucker und ihre Oxydirbarkeit zu um ein Sauerstoffatom reicheren Säuren (s. u.). Der Rohrzucker besitzt hingegen eine andere Constitution.

Verhalten. 1. Spaltung durch Mineralsäuren, „Hydrolyse“, und Esterbildung: s. v. S.

2. Mit Basen entstehen Saccharate, s. Rohrzucker.

Durch stärkere Einwirkung von Kalk entsteht aus Lactose oder Maltose Isosaccharin.

3. Gährung. Maltose ist direct durch Hefe vergährbar; Milchzucker nur schwierig; Rohrzucker nicht, wohl aber nach erfolgter Inversion (welche schon durch das lösliche Hefeferment bewirkt wird). Milchzucker erleidet leicht Milchsäuregährung.

4. Durch Oxydation gehen Maltose und Lactose zunächst in um ein Sauerstoffatom reichere Säuren über, die Maltobionsäure und Lactobionsäure, $C_{12}H_{22}O_{12}$, welche bei der Hydrolyse zerfallen in Dextrose und Gluconsäure, bezw. Galactose und Gluconsäure. Bei stärkerer Oxydation entstehen dieselben Producte, wie aus den zu Grunde liegenden Glycosen.

5. Rohrzucker reducirt *Fehling'sche* Lösung erst nach der Inversion, Maltose und Milchzucker reduciren sie hingegen direct beim Kochen; desgl. auch ammoniakalische Silberlösung.

6. Mit Phenylhydrazin geben Maltose und Lactose Hydrazone und Osazone, z. B. Phenyllactosazon (B. 17, 580); Rohrzucker reagirt nicht resp. nur bei eintretender Hydrolyse.

Rohrzucker, Saccharose, Saccharobiose, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Vorkommen: In der Runkelrübe (Beta), im Zuckerrohr (Saccharum), in der Zuckerhirse (Sorghum) und vielen anderen Pflanzen, zumal in deren Stamm.

Darstellung: Aus Zuckerrohr durch Auspressen und Eindampfen des Saftes bis zur Krystallisation. Aus Runkelrüben durch systematisches Auslaugen der Schnitzel (z. B. mittelst des „Diffusionsverfahrens“), Behandlung des Rohsaftes mit Kalk („Scheiden“), Ausfällen des überschüssigen Kalks durch Kohlen-

säure („Saturiren“), Filtriren durch Thierkohle und Eindampfen im Vacuum zur Krystallisation. Aus der zuletzt hinterbleibenden unkrystallisbaren, zähflüssigen Mutterlauge, der „*Melasse*“, wird der Zucker noch gewonnen durch Darstellung der Verbindungen mit Aetzstrontian und Zerlegen derselben mit Kohlensäure („*Melasseentzuckerung*“), oder durch das „*Osmoseverfahren*“.

Der Rohrzucker bildet grosse, monokline Prismen (Candiszucker), welche in $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts Wasser löslich sind. Schmilzt bei 160° ; bleibt nach dem Erstarren einige Zeit amorph (Gerstenzucker). Bei stärkerem Erhitzen bräunt er sich unter Bildung von *Caramel* (Zuckercouleur) und schliesslicher Verkohlung. — Leicht invertirbar (s. v. S.). Bräunt sich nicht beim Erhitzen mit Kalilauge. Liefert mit Kalk wie mit Strontian Saccharate, z. B. $C_{12}H_{22}O_{11} + CaO + 2H_2O$; $C_{12}H_{22}O_{11} + 2CaO$; $C_{12}H_{22}O_{11} + 3CaO$. Concentrirte Schwefelsäure wirkt verkohlend (Unterschied von Dextrose).

Aus dem specifischen Rotationsvermögen ($[\alpha]_D^{20} = +66,5^{\circ}$) lässt sich nach der S. 36 gegebenen Formel durch Messung des Ablenkungswinkels α einer Zuckerlösung von unbekanntem Gehalt (p) der letztere berechnen: Saccharimetrie.

Milchzucker, Lactose, Lactobiose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Findet sich in der Milch, aber nur selten im Pflanzenreich. Darstellung durch Eindampfen der süssen Molken. Harte, rhombische Prismen, nur wenig süss schmeckend, und in Wasser weniger löslich als Rohrzucker. Geht bei 180° in „*Lactocaramel*“ über. Reductionsfähigkeit etc. s. v. S.

Maltose, Malzzucker, Maltobiose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Entsteht aus der Stärke (S. 291) durch Diastase beim Keimen des Getreides (Malzbereitung). Harte, weisse Krystallmasse, dem Traubenzucker sehr ähnlich.

Das Reductionsvermögen gegen *Fehling'sche* Lösung beträgt nur $\frac{2}{3}$ von dem der Dextrose. Stark rechtsdrehend.

Raffinose, Melitriose, $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$. Findet sich in den Runkelrüben, daher in der *Melasse*; in der Eucalyptus-Manna, in Baumwollsamenskuchen etc. Hochpolarisirende (+) Zuckerart. Dem Rohrzucker sehr ähnlich, aber geschmacklos. Reducirt *Fehling'sche* Lösung nicht. Giebt durch Inversion zuerst Lävulose und „*Melibiose*“, welche dann weiter zerfällt zu Galactose und Dextrose. (Vgl. übrigens A. 232, 169.)

D. Cellulosegruppe ($C_6H_{10}O_5$)_x.

Die Molecularformel der Glieder dieser Reihe dürfte ein Vielfaches der einfachen Analysenformel $C_6H_{10}O_5$ sein. Sie sind meist amorph und geschmacklos, in Alkohol und Aether unlöslich, in kaltem Wasser theils löslich, theil unlöslich: Cellulose ist unlöslich, auch Pflanzenschleim (quillt nur auf); Stärke bildet mit heissem Wasser Kleister. Kochen mit verdünnten Säuren oder Einwirkung von Fermenten spaltet in Glycosen (resp. auch Maltose), wobei Wasser aufgenommen wird: $C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6$ (s. Stärke). Sie sind daher wie die vorigen Verbindungen als Anhydride von Glycosen zu betrachten. Demgemäss besitzen sie noch Alkoholcharakter, geben Essigsäure-, Salpetersäureester etc. (s. u.). Verdünnte Salpetersäure bildet dieselben Oxydationsproducte, welche aus den correspondirenden Glycosen entstehen. Sie sind meist optisch activ. Jod giebt oft charakteristische Färbungen.

Cellulose, ($C_6H_{10}O_5$)_x, ist in der Natur als Pflanzenzellmembran ausserordentlich verbreitet; die Baumwolle, das Hollundermark, das Holz etc. bestehen aus Cellulose in mehr oder minder reiner Form. Darstellung durch successive Extraction von Watte oder schwedischem Filtrirpapier mit Kalilauge, Salzsäure, Wasser, Alkohol und Aether. — Weisses, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches amorphes Pulver, welches sich in ammoniakalischer Kupferoxydlösung löst und daraus durch Säuren wieder gefällt wird.

Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bildet Dextrin und Dextrose. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt sie in **Amyloid**, eine amorphe, durch Jod blau werdende Masse (das Pergamentpapier ist durch Schwefelsäure oberflächlich in Amyloid verwandeltes ungeleimtes Papier); bei längerer Einwirkung in Dextrin. Ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure bildet Salpetersäureester, und zwar je nach der Intensität der Einwirkung **Schiessbaumwolle** [Pyroxylin, $C_{12}H_{14}(NO_2)_6O_{10}$, in Alkohol-Aether unlöslich, wichtiges Sprengmittel] oder **Collodium** (in Alkohol-Aether löslich, minder explosiv, enthält weniger Salpetersäurereste). Durch Verarbeitung von „nitrirter“ Cellulose mit Campher entsteht das Celluloid.

Stärke, **Amylum**, ($C_6H_{10}O_5$)_x[$C_{36}H_{62}O_{31}$?]. Ist in allen assimilirenden Pflanzen enthalten; bildet sich in deren Chloro-

phyllkörnern aus der aufgenommenen Kohlensäure. Findet sich besonders in den Nahrungsreservoirien der Pflanzen (Getreidekörnern, perennirenden Wurzeln, Kartoffeln etc.). Wird beim Säftetransport in Zucker verwandelt. Weisses, sammtartiges, hygroskopisches, in kaltem Wasser unlösliches Pulver, welches aus mikroskopischen, rundlichen oder länglichen Körnern von concentrischer Schichtung besteht. Ihr Inhalt ist die „Granulose“, ihre Hülle wahrscheinlich Cellulose. Beim Erwärmen mit Wasser wird letztere gesprengt unter Kleisterbildung. Sowohl die Stärkekörner als der Stärkekleister werden von Jod intensiv blau, von Brom feuergelb gefärbt, indem lockere, additionelle Verbindungen entstehen. Die Farbe des Jodstärkekleisters verschwindet beim Erhitzen und tritt beim Erkalten wieder hervor.

Durch Erhitzen mit Glycerin bildet sie die „lösliche Stärke“, auch zunächst beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser oder unter Einwirkung der Diastase (s. u.). Weitere Behandlung mit Säure liefert Dextrin und Dextrose, mit Diastase ersteres und Maltose (Ann. 231, 132). Erhitzen mit sehr wenig verdünnter Salpetersäure auf 110° bildet Dextrin.

Fermente. Wie mehrfach erwähnt, ist die Stärke durch Einwirkung von Diastase in Maltose und Dextrin überführbar. Diese Diastase ist ein eiweissartiger Körper von unbekannter Zusammensetzung, den man als ein *ungeformtes Ferment* bezeichnet, im Gegensatz zu den „geformten Fermenten“, den Mikroorganismen (S. 87). Sie bildet sich beim Keimen der Gerste und anderer Getreidearten, wird aus dem wässerigen Malzauszug als weisses Pulver gefällt, und bewirkt auch beim Zusatz zu Stärkekleister dessen „Verzuckerung“. Der Mechanismus ihrer Wirkung ist unbekannt. — Andere ungeformte Fermente sind das in den bitteren Mandeln enthaltene Emulsin; das lösliche Ferment der Hefe, „Invertin“; das Ptyalin des Speichels, das Pepsin des Magensaftes, das Trypsin der Bauchspeicheldrüse.

Der Stärke ähnlich sind u. A.:

Lichenin (Moosstärke), welches sich in vielen Flechten, z. B. im sländischen Moos (*Cetraria islandica*), findet, und durch Jod schmutzig blau gefärbt wird, ferner **Inulin**, welches in den Wurzeln der Georginen und vieler Compositen (*Inula Helenium*) enthalten ist, durch Jod gelb gefärbt und durch Kochen mit Wasser in Lävulose verwandelt wird.

Die **thierische Stärke**, **Glycogen**, **Leberstärke**, ist u. a. in der Leber der Säugethiere enthalten. Farbloses, amorphes Pulver, welches durch Jod weinroth gefärbt wird. Geht nach dem Tode der Thiere sehr schnell in Dextrose über, desgleichen beim Kochen mit verdünnten Säuren, während Fermente es in Maltose umwandeln.

292 XV. Uebergang zu den aromat. Verbindungen.

Gummiarten, $C_6H_{10}O_5$. Unter Gummi versteht man amorphe, durchsichtige, im Pflanzenreich vielfach vorkommende Substanzen, die mit kaltem Wasser klebende Flüssigkeiten geben und durch Alkohol gefällt werden. Sie können sich in Wasser entweder klar lösen zu filtrirbaren Flüssigkeiten (eigentlicher Gummi) oder sie quellen mit Wasser nur auf, so dass ihre Suspension nicht filtrirbar ist (Pflanzenschleime).

Dextrin, Stärkégummi, $C_6H_{10}O_5$, entsteht aus der Stärke durch Erhitzen für sich oder mit wenig Salpetersäure (S. 291); ferner neben Dextrose durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, neben Maltose durch Diastase. Existirt in verschiedenen Modificationen (Amylodextrin, Erythrodextrin, Achroodextrin, Maltodextrin), die sich durch ihr Verhalten gegen Jod unterscheiden. Reducirt *Fehling'sche* Lösung auch in der Hitze nicht. Ist nicht direct, aber nach längerer Diastasewirkung (Maltosebildung) durch Hefe vergährbar. Findet mannigfache Verwendung.

Arabin, Gummi, $2 C_6H_{10}O_5 + H_2O$. Das arabische Gummi ist eine durchsichtige, glasähnliche Secretion vieler Pflanzen, die sich in Wasser klar löst und als Klebemittel Verwendung findet. Es besteht aus mehreren einander ähnlichen amorphen Verbindungen, deren eine bei der Hydrolyse Dextrose, deren andere Arabinose liefert und daher mit den Pentosen verwandt ist.

Für den **Holzgummi**, welcher z. B. aus Buchenholz durch Extraction mit Natronlauge und Fällung mit Alkohol und Salzsäure entsteht, scheint Aehnliches zu gelten, da er leicht Xylose liefert.

Bassorin, Pflanzenschleim, ist der Hauptbestandtheil des Traganthgummis und Bassaragummis.

XV. Uebergang zu den aromatischen Verbindungen.

In den seither abgehandelten Verbindungen, welche mehr als zwei Kohlenstoffatome enthalten, war stets eine sogenannte *offene Kohlenstoffkette* anzunehmen, d. h. eine solche, in welcher man end- und mittelständig gebundene Kohlenstoffatome zu unterscheiden hat.

Für das Benzol und seine ausserordentlich zahlreichen Derivate hingegen ist sehr wahrscheinlich, dass sechs Kohlenstoffatome in „*geschlossener Kette*“ oder „*ringförmig*“ (s. S. 20) an einander gebunden sind, d. h. dass die beiden endständigen

Kohlenstoffatome der ursprünglich offenen Kette $C-C-C-C-C$ noch mit einander in Bindung getreten sind.

Es wird daher neuerdings mit Vorliebe die Frage untersucht, welche Arten von geschlossenen Ketten existenzfähig sind. Es hat sich gezeigt, dass auch geschlossene Kohlenstoffketten mit drei, vier und fünf (und vielleicht sieben) Kohlenstoffatomen sich bilden können. Die einfachst-denkbaren Verbindungen derart bestehen aus drei, vier oder fünf Methylengruppen: das Trimethylen, C_3H_6 (S. 53), Tetramethylen, C_4H_8 (das.), und Pentamethylen, C_5H_{10} ; letztere sind nur in Derivaten bekannt.

Man nennt dieselben auch „*R*“-Propylen, -Butylen, -Pentylen (*R* = Ring).

A. Trimethylen, Tetra- und Pentamethylen.

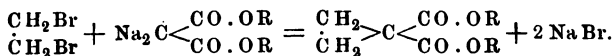
Trimethylen, C_3H_6 , gleich $H_2C \begin{array}{c} \diagup CH_2 \\ | \\ \diagdown CH_2 \end{array}$. Isomer Propylen.

Entsteht aus Trimethylenbromid, $CH_2Br-CH_2-CH_2Br$, durch Erhitzen mit Natrium (*Freund*, J. pr. Ch. (2) 26, 367). Farbloses Gas, das sich bei 5 bis 6 Atmosphären Druck bei gewöhnlicher Temperatur verflüssigt. Wird von Kaliumpermanganat im Gegensatz zu Propylen nicht angegriffen. Verbindet sich nur sehr schwer mit Brom, leichter mit Jodwasserstoff, zu Normal-Propyljodid. Seine Verbrennungswärme ist weit grösser als die des Propylens.

Die Addition von Jodwasserstoff oder Brom führt natürlich eine „Sprengung des Ringes“, d. i. Bildung einer offenen Kette, herbei.

Trimethylenedicarbonsäure, $C_3H_4(CO_2H)_2$ und

Tetramethylenedicarbonsäure, $C_4H_6(CO_2H)_2$, sind von *Perkin* (s. z. B. B. 17, 1652) durch Einwirkung von Äthylenbromid und von Trimethylenbromid auf Natriummalonsäureester (zunächst als Ester) gewonnen worden. Die Trimethylenedicarbonsäure entsteht folgendermassen:



(Vergl. übrigens *Fittig* und *Marburg*, B. 18, 3413.) Zu Gunsten der Ringbindung spricht die den Olefinen (und ungesättigten Säuren) gegenüber wesentlich geringere Neigung dieser Substanzen, sich mit Brom, Wasserstoff oder Bromwasserstoff zu vereinigen. Brom wird

294 XV. Uebergang zu den aromat. Verbindungen.

nur schwer addirt; Wasserstoff in statu nascendi ist wirkungslos, leichter tritt Verbindung mit Bromwasserstoff ein.

Pentamethylen, C_5H_{10} , gleich $\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2-CH_2 \end{array} > CH_2$. Durch Destillation des Kalksalzes der Adipinsäure, $\begin{array}{c} CH_2-CH_2-CO_2H \\ | \quad | \\ CH_2-CH_2-CO_2H \end{array}$, entsteht nach normaler Reaction des Keton $\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2-CH_2 \end{array} > CO$, **Ketopentamethylen**. In diesem ist der Sauerstoff gegen Chlor, letzteres anscheinend gegen Wasserstoff austauschbar unter Bildung einer bei 30 bis 31° siedenden Flüssigkeit, welche wahrscheinlich das Pentamethylen selbst ist (*J. Wislicenus*).

Pentamethylendicarbonsäure, $C_5H_8(CO_2H)_2$, ist mittelst Malonesteraynthese gewonnen worden (B. 18, 3246).

Ein Derivat des Pentamethylens ist die **Leuconsäure**, *Pentaketopentamethylen*, $C_5O_5 + 4 H_2O = CO < \begin{array}{c} CO-CO \\ | \quad | \\ CO-CO \end{array}$, und ferner die damit eng verwandte **Krokonsäure**, $C_5O_5H_2$. Beide sind aus dem Kohlenoxydkalium (Nebenproduct bei der Darstellung des Kaliums) gewonnen worden und in theoretischer Hinsicht sehr interessant (*Nietzki u. Benckiser*, B. 19, 293; 20, 1617). Siehe bei Hexaoxybenzol.

Ueber Pentamethylen-Derivate vgl. auch *Fittig*, B. 18, 3410; *Hantzsch*, B. 20, 2780 ff.; *Zincke*, B. 21, 2719 ff.

Geschlossene Ketten, in welchen ausser Kohlenstoff andere mehrwerthige Elemente (Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel) vorhanden sind, kennt man in grösserer Zahl; sie sind z. B. offenbar im Bernsteinsäureanhydrid, $\begin{array}{c} CH_2 \cdot CO \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot CO \end{array} > O$, im Succinimid,

$\begin{array}{c} CH_2 \cdot CO \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot CO \end{array} > NH$, im γ -Butyrolacton (S. 218), in der Parabansäure (S. 276), dem Alloxan etc. anzunehmen; ferner im Pyridin, Chinolin etc. (s. d.). — Hierhin gehören insbesondere:

B. Furan, C_4H_4O , Thiophen, C_4H_4S , und Pyrrol, $C_4H_4 \cdot (NH)$.

Siehe nebenstehende Tabelle.

Vom Furan, Thiophen und Pyrrol leitet sich eine ganze Reihe von Abkömmlingen durch Substitution von Wasserstoff gegen Halogen, ferner durch Eintritt der Gruppen $-CH_3$, $-CH_2 \cdot OH$, $-CHO$, $-CO_2H$ etc. ab. In ihren Eigenschaften erinnern Furan,

Uebersicht.

<i>Furan</i> C_4H_4O	<i>Pyrrol</i> $C_4H_4(NH)$	<i>Thiophen</i> C_4H_4S	<i>Benzol</i> C_6H_6
Dibromfuran $C_4H_2Br_2O$	Tetraiodpyrrol $C_4I_4(NH)$	Dibromthiophen $C_4H_2Br_2S$	Dichlorbenzol $C_6H_4Cl_2$
Methylfuran $C_4H_3O(CH_3)$	α -, β -Methyl- pyrrol $C_4H_3NH(CH_3)$	α -, β -Methyl- thiophen $C_4H_3S(CH_3)$	Toluol $C_6H_5(CH_3)$
Furanalkohol $C_4H_3O(CH_2.OH)$		Thiophenalkohol $C_4H_3S(CH_2.OH)$	Benzylalkohol $C_6H_5(CH_2.OH)$
Furoal $C_4H_3O(CHO)$		Thiophenaldehyd $C_4H_3S(CHO)$	Benzaldehyd $C_6H_5(CHO)$
Brenzschleim- säure $C_4H_3O(CO_2H)$	α -, β -Pyrrol- carbonsäure $C_4H_3NH(CO_2H)$	α -, β -Thiophen- carbonsäure $C_4H_3S(CO_2H)$	Benzoëssäure $C_6H_5(CO_2H)$
Dimethylfuran $C_4H_2O(CH_3)_2$	α -, β -Dimethyl- pyrrol $C_4H_2NH(CH_3)_2$	Dimethyl- thiophen $C_4H_2S(CH_3)_2$	Xylole $C_6H_4(CH_3)_2$
etc.			
	Methylpyrrol $C_4H_4(N.CH_3)$	Amidothiophen $C_4H_3S(NH_2)$	Anilin $C_6H_5(NH_2)$
		Thiophensulfosäure $C_4H_3S(SO_3H)$	Benzolsulfosäure $C_6H_5(SO_3H)$

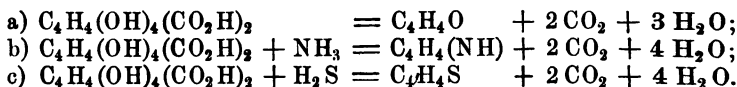
Thiophen und Pyrrol vielfach an das Benzol. Insbesondere ist das Thiophen dem Benzol täuschend ähnlich, z. B. im Geruch und Siedepunkt, und seine Derivate zeigen mit den entsprechenden Benzolderivaten oft eine geradezu wunderbare Aehnlichkeit in physicalischer wie chemischer Beziehung.

Furan, Pyrrol und Thiophen zeigen ferner unter einander viele Aehnlichkeit. Alle drei siedeten bei relativ niedriger Temperatur ($+ 32^\circ$, 131° , 84°), sind in Wasser wenig oder nicht löslich, leicht aber in Alkohol und Aether, und zeigen mehrere analoge Farbreactionen. So geben Pyrrol wie Thiophen und ihre Derivate beim Vermischen mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure meist intensiv violette bis blaue, mit Phenanthrenchinon und Eisessig kirschrothe oder violette Färbungen. Die Pyrroldämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichten-

296 XV. Uebergang zu den aromat. Verbindungen.

span carminroth ($\pi\upsilon\rho\rho\acute{o}\varsigma$, feuerroth), die Furoldämpfe smaragdgrün; die letzteren färben einen mit Xylidin- oder Anilinacetat befeuchteten Papierstreifen gleichfalls roth. Durch Salzsäure (Mineralsäuren) wird Furan in ein unlösliches, amorphes Pulver, Pyrrol desgleichen in ein unlösliches, amorphes, braunrothes Pulver verwandelt (Pyrrolroth); Thiophen hingegen wird nicht verändert. Die Derivate zeigen meist ein ähnliches Verhalten. Pyrrol hat zum Unterschied von den beiden anderen Verbindungen schwach basische Eigenschaften.

Bildung. 1. Aus Schleimsäure (s. S. 244), $C_4H_4(OH)_4(CO_2H)_2$. Dieselbe wird durch trockene Destillation in Brenzschleimsäure (Furancarbonsäure), $C_4H_3O(CO_2H)$, und diese durch Erhitzen mit Natronkalk in Furan übergeführt. Durch Einwirkung von Ammoniak (trockene Destillation des Ammoniaksalzes) gehen Schleimsäure und auch Brenzschleimsäure in Pyrrol, C_4H_5N , über. Durch Erhitzen von Schleimsäure mit Schwefelbaryum endlich entsteht Thiophenmonocarbonsäure und daraus Thiophen:



2. Aus Bernsteinsäure, $C_2H_4(CO_2H)_2$. Das Succinimid, $C_4H_4O_2(NH)$, liefert beim Glühen mit Zinkstaub Pyrrol; bernsteinsaures Natron beim Erhitzen mit Phosphortrisulfid Thiophen (Volhard-Erdmann, B. 18, 454).

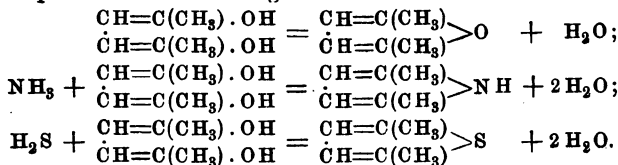
3. Aus Acetylen und Ammoniak entsteht in der Glühhitze Pyrrol; desgleichen beim Ueberleiten von Aethylen über glühenden Pyrit Thiophen.

4. Pyrrol entsteht aus Furan durch Erhitzen mit Chlorzinkammoniak (B. 20, Ref. 221).

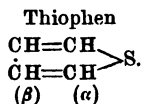
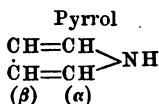
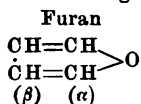
5. Aus Acetonylaceton, $CH_3-CO-CH_2-CH_2-CO-CH_3$ (S. 221), entsteht durch Wasserabspaltung Dimethylfuran (siehe Tabelle), beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Dimethylpyrrol, mit Phosphorpentasulfid endlich Dimethylthiophen (Paal, B. 18, 58, 367 ff.; 20, 1074).

Es verhält sich dabei so, als ob es zunächst in die isomere Verbindung $CH_3-C(OH)=CH-CH=C(OH)-CH_3$, gleich $\begin{array}{l} CH=C(CH_3)(OH) \\ \overline{CH}=C(CH_3)(OH) \end{array}$ übergehe. Unter dieser Annahme erscheint die Bildung des Dimethylfurans als einfache Anhydridbildung, jene des Dimethylpyrrols als Austausch von 2(OH) gegen NH (Imidbildung), endlich jene des

Dimethylthiophens als Sulfidbildung [Austausch von 2 (OH) gegen S], entsprechend den Gleichungen:



Hieraus folgen die **Constitutionsformeln**:



Dieselben erhalten eine Bestätigung durch die mehrfach beobachtete Fähigkeit dieser Substanzen, mit Brom oder Wasserstoff additio- nelle Verbindungen zu liefern (s. Pyrrolin).

Nach obigen Constitutionsformeln sind je zwei **isomere** Mono- derivate dieser drei Substanzen, z. B. des Thiophens, möglich: 1) solche, bei denen ein dem Schwefel etc. benachbartes Wasserstoffatom (α), und 2) solche, bei denen ein quasi mittelständiges Wasserstoffatom (β) sub- stituiert ist. Thatsächlich sind vielfach je zwei solche Isomere beob- achtet worden; z. B. zwei Thiophensäuren (s. Tab.). Letztere treten zu scheinbar einheitlichen Mischkrystallen zusammen (V. Meyer, A. 236, 200).

Furan.

Furan, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$, findet sich im Fichtenholzöl, im Holztheervor- lauf etc., und entsteht bei der Destillation von Zucker mit Kalk. Es bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von chloroformartigem Geruch und dem S.-P. 32°.

Methylfuran, *Sylvan*, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}(\text{CH}_3)$, findet sich gleichfalls im Fichtenholzöl und unter den Destillationsproducten des Zuckers mit Kalk. S.-P. 63°.

Dimethylfuran, $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}(\text{CH}_3)_2$, entsteht neben den vorigen Ver- bindungen aus Zucker und Kalk. Bildung aus Acetonylaceton etc., s. o. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. S.-P. 94°. Wird durch concentrirte Säuren verharzt. Ist wieder rückwärts in Acetonylaceton überführbar.

Furol, *Furanaldehyd*, $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ (*Döbereiner*), entsteht durch Einwirkung mässig concentrirter Schwefelsäure auf Kohlenhydrate (Zucker etc.), und ist z. B. im Fuselöl enthalten. Angenehm riechendes, farbloses, an der Luft sich bräunendes Oel, S.-P. 162° von Aldehydcharakter. Reactionen: B. 20, 540.

Brenzschleimsäure, $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3 = \text{C}_4\text{H}_3\text{O}(\text{CO}_2\text{H})$. Leicht sublimirende, in heissem Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln

oder Blättchen, Sm.-P. 134°, von der Benzoësäure ähnlichem Charakter.

Die Furanderivate nennt man auch häufig „Furfuran“derivate. Vgl. „Das Furfuran etc.“, von A. Bender, Berlin, Gaertner 1889.

Pyrrol.

Das **Pyrrol** ist ein Bestandtheil des Steinkohlentheeröls (*Runge*) und des Knochenöls (*Anderson*). Bildung: s. o. und B. 19, 3027. Es ist eine farblose Flüssigkeit vom S.-P. 131° und chloroformähnlichem Geruch. — Es ist als Base secundär. Sein Imidwasserstoff ist gegen Alkyl oder Acetyl, aber auch gegen Metalle ersetzbar.

So erhält man aus Pyrrol und Kalium oder Aetzkali das

Pyrrolkalium, C_4H_4NK , eine weisse, durch Wasser sich rückwärts zersetzende Substanz, welche durch Einwirkung von Methylenjodid und Natriummethylat in Pyridin (s. d.) übergeht.

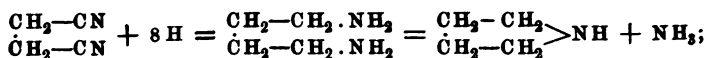
Durch Einwirkung von Jod und Alkali entsteht das

Tetrajodpyrrol, *Jodol*, $C_4J_4(NH)$, hellgelbe Blättchen, ein geruchloses Antisepticum von milderer Wirkung wie Jodoform.

Durch Zink und Eisessig entsteht aus Pyrrol das

Pyrrolin, $C_4H_6(NH)$, farblose Flüssigkeit, S.-P. 91°, secundäre starke Base; durch Erhitzen mit Jodwasserstoff wird diese weiter reducirt zu **Pyrrolidin**, $C_4H_8(NH)$, welches auch durch Einwirkung von Natrium auf Succinimid in Alkohol entsteht und eine farblose, stark alkalische, dem Piperidin ähnliche Base vom S.-P. 85 bis 88° bildet. Durch Behandeln mit Jodmethyl und Aetzkali entsteht hieraus **Pyrrolylen**, C_4H_6 (siehe S. 63).

Pyrrolidin entsteht synthetisch aus Aethylencyanid durch Behandeln mit Natrium und Alkohol:



es wird hiernach als „*Tetramethylenimin*“ bezeichnet (*Ladenburg*, B. 19, 782; 20, 442).

Methylpyrrol, $C_4H_5(CH_3)NH$, kommt in zwei isomeren Modificationen (α und β) im Knochenöl vor, desgl. das **Dimethylpyrrol**, $C_4H_2(CH_3)_2NH$.

Das Anhydrid der α -**Pyrrolcarbonsäure**, $C_4H_3NH(CO_2H)$, **Pyrocoll**, C_8H_3NO , gelbliche Blättchen, entsteht bei der Destillation der Gelatine. Die Säure selbst bildet metallgrüne Prismen.

Tabelle der Pyrrollderivate: B. 20, 2594.

Thiophen.

Das **Thiophen** (*V. Meyer*, B. 16, 1465 ff.) ist gleichfalls im Steinkohlentheer vorhanden und ein ständiger Begleiter des Theerbenzols (zu z. B. 0,5 Proc.); desgleichen sind seine Homologen

Thiotolen (Methylthiophen) und **Thioxen** (Dimethylthiophen) Begleiter des Theertoluols und -Xylols, u. s. f. Es besitzt fast gleichen Siedepunkt (84°) wie Benzol ($80,4^{\circ}$), und wird von letzterem getrennt durch wiederholtes Ausschütteln mit wenig concentrirter Schwefelsäure, welche hauptsächlich Thiophen (zu Thiophensulfosäure) löst (vgl. B. 17, 2641, 2852). Auch von anderen Reagentien (Jod, Brom) wird es stärker angegriffen als Benzol.

Man erhält Thiophen auch synthetisch beim Durchleiten von Aethylsulfid, $(C_2H_5)_2S$, durch glühende Röhren (*Kekulé*); ferner durch Erhitzen von Crotonsäure oder N.-Buttersäure, Paraldehyd, Erythrit, Aether etc. mit Phosphorpentasulfid (in geringer Menge).

Die Darstellung und die Eigenschaften der Thiophenderivate sind zum Theil fast buchstäblich diejenigen des Benzols. So kann man aus Thiophen und Salpetersäure ein **Nitrothiophen** (analog Nitrobenzol, s. d.) erhalten, und dies zu einem **Amidothiophen** reduciren; letzteres ist aber viel unbeständiger als das entsprechende Amidobenzol (Anilin).

Thiophensulfosäure, $C_4H_3S(SO_3H)$, spaltet sich beim Ueberhitzen mit Wasser in Thiophen und Schwefelsäure.

Durch Erhitzen von Lävulinsäure mit Phosphorpentasulfid entsteht das Phenol (s. d.) des Thiotolens, das **Thiotenol**, $C_4H_2S(CH_3)(OH)$ (B. 19, 553).

Die blaue Färbung, welche beim Schütteln von thiophenhaltigem Benzol mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure eintritt, beruht auf der Bildung des blauen Farbstoffs „**Indophenin**“, $C_{12}H_7NOS$.

Ein Analogon des Thiophens mit fünf Kohlenstoffatomen wäre das **Penthiophen**, $CH_2 \begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}=\text{CH} \end{smallmatrix} S$. Ein Methylderivat desselben ist neuerdings dargestellt worden; es zeigt ganz den Charakter und die Farbenreactionen des Thiophens, wird aber durch Kaliumpermanganat völlig zerstört.

Vgl. V. Meyer: Die Thiophengruppe, Braunschweig 1888.

C. Azole: Pyrazole, Thiazole und verwandte Verbindungen.

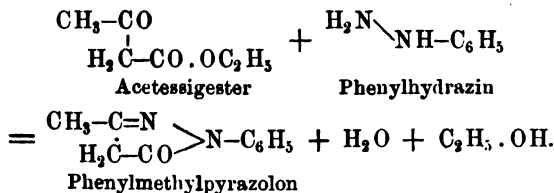
Unter dem Namen Azole fasst man die folgenden Verbindungen zusammen:

1. Pyrazole.

Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetessigester erhält man unter Austritt von Wasser und Alkohol das *Phenyl-*

300 XV. Uebergang zu den aromat. Verbindungen.

methylpyrazolon, $C_{10}H_{10}N_2O$. Dasselbe entsteht sehr wahrscheinlich nach folgender Reaction:



Es erscheint hiernach als ein Abkömmling des bis jetzt nur in Derivaten bekannten

Pyrazols, $\begin{array}{c} \text{HC=N} \\ \text{HC=CH} \end{array} > \text{NH}$, $= C_3H_4N_2$. Das Pyrazol entsteht aus dem Pyrrol auf ähnliche Weise, durch Austausch von (CH) gegen N, wie das Pyridin aus dem Benzol.

Durch Wasserstoffzufuhr leiten sich vom Pyrazol ab

Pyrazolin, $C_3H_4N_2$, und **Pyrazolidin**, $C_3H_8N_2$, welche beide seither wieder nur in Derivaten bekannt sind.

Durch Austausch von zwei Atomen Wasserstoff gegen ein Atom Sauerstoff entsteht aus der Formel des Pyrazolins jene des

Pyrazolons, $\begin{array}{c} \text{HC=N} \\ \text{H}_2\text{C-CO} \end{array} > \text{NH}$, und aus dieser durch Eintritt von Phenyl und Methyl die obige Formel des

Phenylmethylpyrazolons. Dasselbe bildet derbe Prismen, schmilzt bei 127° und siedet unzersetzt. Es löst sich als schwache Base in Säuren, und als Acetessigesterderivat in Alkalien; als letzteres enthält es noch die reactionsfähige Methylengruppe dieses Esters. Beim Erhitzen mit Methyljodid und Methylalkohol bildet es das

Phenyldimethylpyrazolon oder **Antipyrin**, $C_{11}H_{12}N_2O$, welches auch durch Einwirkung von Acetessigester auf Methylphenylhydrazin (s. d.) entsteht und daher die Constitutionsformel $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-C-N(CH}_3\text{)} \\ \text{HC-CO} \end{array} > \text{N-C}_6\text{H}_5$ besitzt. Es krystallisirt in weissen

Tafeln oder Blättchen vom Sm.-P. 113° , deren wässrige Lösung durch Eisenchlorid roth, durch salpetrige Säure blaugrün gefärbt wird. Es ist ein ausgezeichnetes Fiebermittel. (Vgl. *L. Knorr*. Ann. 238, 137 ff.)

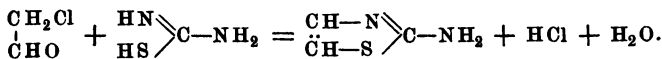
Alle dem Acetessigester ähnlich constituirten Verbindungen (β -Ketonsäuren, β -Ketonaldehyde, β -Diketone) geben mit Phenylhydrazin gleichfalls Derivate des Pyrazols.

2. Thiazole.

Thiazol, C_3H_3NS , gleich $\begin{array}{c} HC-N \\ HC-S \end{array} \rangle CH$, leitet sich vom Thiophen in gleicher Weise wie Pyridin vom Benzol, durch Austausch von (CH) gegen N, ab, und erinnert wie seine Derivate in seinen Eigenschaften sehr an die Basen der Pyridinreihe. Es entsteht aus Amidothiazol (s. u.) durch Austausch der Amidogruppe gegen Wasserstoff, welcher sich in ähnlicher Weise wie der Uebergang des Anilins in Benzol (s. d.) bewirken lässt. Es bildet eine farblose Flüssigkeit vom S.-P. 117°, welche vom Pyridin kaum zu unterscheiden ist, als Base Salze bildet, gegen concentrirte Schwefelsäure fast unempfindlich ist u. s. f. (*Hantzsch, Popp, A. 250, 273*).

Dimethylthiazol, $C_5H(CH_3)_2NS$, entsteht aus Monochloraceton und Acetothiamid (S. 187) durch Austritt von Wasser und Salzsäure. Es ist dem α -Lutidin (s. d.) sehr ähnlich.

Amidothiazol, $\begin{array}{c} HC-N \\ HC-S \end{array} \rangle C.NH_2$, bildet sich durch Einwirkung von Monochloraldehyd (S. 143) auf Thioharnstoff:



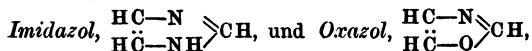
Thioharnstoff, Pseudoform.

Aus dieser und ähnlichen Bildungsweisen folgt die Constitution der Thiazole.

Amidothiazol ist eine Base von vollkommen „aromatischem“ Charakter, wie das Anilin (s. d.). (Vgl. *Hantzsch* und seine *Schüler, A. 249, 1, 7, 31 etc.; A. 250, 257 ff.*)

3. Imidazole, Oxazole.

Den vorbesprochenen analoge Verbindungen leiten sich vom



ab, welche Verbindungen sich zum Thiazol verhalten wie Pyrrol und Furan zum Thiophen.

Imidazol, *Glyoxalin*, $C_3H_4N_2$, entsteht durch Einwirkung concentrirten Ammoniaks auf Glyoxal; es ist eine starke Base von schwach fischartigem Geruch. Es ist isomer mit Pyrazol.

Derivate: *Wallach, Ann. 184, 1* („Oxaläthylin“ etc.); *B. 13, 511*; ferner *B. 22, 568* und *1353*.

Auch das Alloxan kann als ein Imidazolderivat aufgefasst werden.

II. Classe: Chemie der Benzolderivate.

XVI. Allgemeines und Theorie.

Die in den Abschnitten I bis XIV besprochenen Verbindungen sind aus den homologen Kohlenwasserstoffen $C_n H_{2n+2}$, $C_n H_{2n}$, $C_n H_{2n-2}$ etc. durch Austausch von Wasserstoff gegen Halogen, Hydroxyl resp. Sauerstoff, Amid, Carboxyl u. s. w. ableitbar. Da nun aber alle genannten Kohlenwasserstoffe auch als Abkömmlinge des Methans betrachtet werden können [so $C_2 H_6 = CH_3(CH_3) =$ Methylmethan, $C_3 H_8 = C H_2 (C H_3)_2 =$ Dimethylmethan, $C_2 H_4 = CH_2 : CH_2 =$ Methylenmethan, $C_2 H_2 = CH : CH =$ Methinmethan etc.], so kann man die bis jetzt behandelten Verbindungen als *Methanderivate* bezeichnen.

An diese erste Classe organischer Verbindungen reiht sich als zweite grosse Classe diejenige der *aromatischen Verbindungen* oder *Benzolderivate* an. Ersterer Name ist historisch, aber nicht sachlich begründet, da sowohl angenehm aromatisch als widerwärtig riechende Verbindungen sich in beiden Classen finden. Als Benzolderivate bezeichnet man die Glieder dieser Classe, weil sie sich in ganz ähnlicher Weise von dem Kohlenwasserstoff $C_6 H_6$, *Benzol* (und complicirteren Kohlenwasserstoffen, die selbst wieder Benzolderivate sind: Naphtalin, Anthracen u. a.) ableiten, wie die Methanderivate vom Methan.

Das Benzol ist, wie seine Formel $C_6 H_6$ zeigt, eine weit wasserstoffärmere Verbindung wie die Paraffine; so unterscheidet es sich vom Hexan, $C_6 H_{14}$, durch den Mindergehalt von acht Wasserstoffatomen. Dem entsprechend sind alle Benzolderivate weit *wasserstoffärmer* resp. *kohlenstoffreicher* als die analogen Methan-

derivate: man vergl. Benzoëssäure, $C_7H_6O_2$, mit Heptylsäure, $C_7H_{14}O_2$; Anilin, C_6H_7N , mit Aethylamin, C_2H_7N , u. s. f.

Die Wasserstoffatome des Benzols sind wie jene des Methans ersetzbar gegen die verschiedensten Elemente und Atomgruppen. Durch Halogeneintritt entstehen die Substitutionsproducte, durch Eintritt von NH_2 die aromatischen Basen, von OH die Phenole, von NO_2 die Nitroverbindungen, von CH_3 etc. die Homologen des Benzols; ferner giebt es aromatische Alkohole, Aldehyde, Säuren etc. Siehe die Uebersicht a. f. S.

Die eintretenden Gruppen nennt man, zumal wenn sie an einander gereihte Kohlenstoffatome enthalten, *Seitenketten* des Benzols.

Diese Benzolderivate sind in ihren Eigenschaften theilweise den analog zusammengesetzten Methanderivaten vollkommen analog, theilweise bieten sie auch neue und eigenartige Verhältnisse dar (s. S. 304, 318 ff.).

Man unterscheidet die Benzolderivate als *Mono-, Bi-, Tri-* etc. *-Derivate*, je nachdem ob im Benzol ein, oder zwei, oder mehr Wasserstoffatome gegen die genannten Elemente oder Gruppen ersetzt sind. So sind z. B. (s. Tab.) Toluol und Chlorbenzol Monoderivate, Dimethylbenzol und Dichlorbenzol Biderivate u. s. f. Wie bei den mehrwerthigen Alkoholen und Säuren ist es nicht erforderlich, dass die eintretenden Gruppen unter einander gleich sind, man kennt vielmehr unzählige Verbindungen mit mehreren verschiedenen Substituenten (s. Tab.). Derartige Verbindungen haben dann meist den Partialcharakter aller derjenigen Monoderivate, welche aus dem Benzol durch Austausch eines Wasserstoffatoms gegen einen dieser Substituenten hervorgehen.

Alle Benzolderivate können durch *relativ einfache Reactionen* in *Benzol* selbst oder nahe *Abkömmlinge* desselben *übergeführt* werden. So geben alle Carbonsäuren des Benzols (Benzoëssäure, Phtalsäure, Mellithsäure etc.) bei der Destillation mit Kalk Benzol; andere Säuren, wie Salicylsäure, durch Kohlensäureabspaltung Phenol u. s. f. Letzteres kann durch Destillation über Zinkstaub in Benzol umgewandelt werden. Die Homologen des Benzols gehen durch Oxydation in Carbonsäuren desselben, und diese durch Erhitzen mit Kalk in Benzol selbst über u. s. f.

Die Beziehung der Benzolderivate zu ihrer Muttersubstanz ist also eine sehr enge.

Dies ist besonders darum bemerkenswerth, weil die Atomgruppierung C_6H_6 bereits ein ziemlich complicirtes Molecül bildet, und weil das Benzol seinerseits nicht auf einen einfacheren Kohlenwasserstoff von 5, 4 oder 3 Kohlenstoffatomen zurückgeführt werden kann (so führt die Oxydation des Benzols, die nur schwer erfolgt, gleich zu Kohlensäure oder ähnlichen einfachen organischen Säuren).

Uebersicht über einige Benzolderivate.

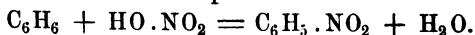
$C_6H_5-CH_3$ Methylbenzol = Toluol	$C_6H_4(CH_3)_2$ Dimethylbenzole = Xylole	$C_6H_3(CH_3)_3$ Trimethylbenzole
C_6H_5-Cl Chlorbenzol	$C_6H_4Cl_2$ Dichlorbenzole	$C_6H_3Cl_3$ Trichlorbenzole
C_6H_5-OH Phenol	$C_6H_4(OH)_2$ Resorcin etc.	$C_6H_3(OH)_3$ Pyrogallol etc.
$C_6H_5-CH_2.OH$ Benzylalkohol	.	
$C_6H_5.NO_2$ Nitrobenzol	$C_6H_4(NO_2)_2$ Dinitrobenzole	$C_6H_3(NO_2)_2(OH)$ Dinitrophenole
$C_6H_5-NH_2$ Anilin	$C_6H_4(NH_2)_2$ Phenylendiamine	$C_6H_3(NH_2)_3$ Triamidobenzole
$C_6H_5-SO_3H$ Benzolsulfosäure	$C_6H_4(NH_2)(SO_3H)$ Sulfanilsäure etc.	$C_6H_3(SO_3H)_3$ Benzoltrisulfosäure
C_6H_5-CHO Benzaldehyd		
$C_6H_5-CO_2H$ Benzoësäure	$C_6H_4(CO_2H)_2$ Phtalsäuren	$C_6H_3(CO_2H)_3$ Hemimellithsäure etc.
C_6H_5-CN Benzonitril	$C_6H_4(OH)(CO_2H)$ Salicylsäure	

Die Benzolderivate sind unter einander durch die mannigfaltigsten Reactionen verknüpft. Die Nitrogruppe ist leicht in Amid umwandelbar, letzteres gegen Halogen, Wasserstoff, Hydroxyl, ferner Halogen gegen Methyl oder Carboxyl austauschbar u. s. f.

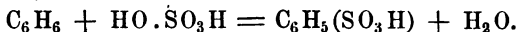
Unterschiede zwischen Benzol- und Fett-Kohlenwasserstoffen.

Das Benzol unterscheidet sich von den Fettkohlenwasserstoffen besonders durch folgende Reactionen:

1. Mit concentrirter Salpetersäure bildet es Nitrobenzol



2. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht Benzolsulfosäure (s. d.):



In gleicher Weise sind *fast alle Benzolderivate* fähig, in meist glatter Reaction *Nitroverbindungen* und *Sulfosäuren* zu bilden.

Die Paraffine werden bekanntlich durch concentrirte Salpetersäure oder Schwefelsäure nicht oder nur sehr schwer angegriffen; die Olefine bilden mit letzterer Additionsproducte ohne Wasseraustritt.

3. Die Homologen des Benzols unterscheiden sich von den Paraffinen wesentlich durch ihre Oxydationsfähigkeit; während oxydirende Mittel letztere nur schwer angreifen, werden erstere dadurch leicht zu Benzolcarbonsäuren oxydirt.

4. Die Halogenverbindungen $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ sind weniger reactionsfähig, die Hydroxylverbindungen, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$, von mehr saurer Natur als die entsprechenden Fettkörper.

Die Gruppe C_6H_5 , *Phenyl*, unterscheidet sich daher von der Aethylgruppe C_2H_5 dadurch, dass sie einen stärker sauren Charakter besitzt, „negativer“ ist (vgl. V. Meyer, B. 20, 534, 2944; A. 250, 118).

5. Diazoverbindungen sind (fast) nur in der aromatischen Reihe bekannt u. s. f. Siehe auch oben S. 302.

Charakteristisch für die Benzolderivate sind ihre

Isomerieverhältnisse.

1. Während sich von jedem Hexan, C_6H_{14} , theoretisch wie *thatsächlich* schon mehrere isomere Monoderivate ableiten, *vermag das Benzol stets nur ein einziges Monoderivat zu bilden*; isomere Monoderivate des Benzols sind unbekannt. *Die sechs Wasserstoffatome des Benzols sind also „gleichwerthig“.*

Beweis der Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome.

Die Wasserstoffatome seien mit a, b, c, d, e und f bezeichnet.

1. Das Phenol, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$, dessen Hydroxyl an die Stelle des Wasserstoffatoms a getreten sein möge, lässt sich in Brombenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, und dieses in Benzoësäure, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})$, überführen. In letzterer hat daher das Carboxyl auch die Stellung a (d. h. ersetzt das Wasserstoffatom a).

2. Die drei existirenden Oxybenzoësäuren, $C_6H_4(OH)(CO_2H)$, sind theils aus der Benzoësäure darstellbar, theils in diese überführbar. Auch ihr Carboxyl nimmt also die Stellung a ein. Ihre Hydroxyle müssen sich also an der Stelle anderer Wasserstoffatome befinden. Diese seien beliebig b, c und d.

3. Die Oxybenzoësäuren vermögen Kohlensäure abzuspalten [$C_6H_4(OH)(CO_2H) = C_6H_5(OH) + CO_2$] und liefern dabei alle drei (*dasselbe*) Phenol, $C_6H_5 \cdot OH$. Da dieses das Hydroxyl (nach 1) in a enthält, andererseits das Hydroxyl in den Oxybenzoësäuren die Wasserstoffatome b, c und d ersetzt (nach 2), so sind die Wasserstoffatome a, b, c und d gleichwerthig.

4. Nun sind, wie S. 307 darzulegen, zu je einem Wasserstoffatom zwei Paare von gleichartig gebundenen („symmetrischen“) Wasserstoffatomen vorhanden, d. h. solche, von welchen entweder das eine oder das andere durch irgend welche Atomgruppen vertreten werden kann, ohne dass verschiedene Substanzen entstehen. Ein solches Paar kann nicht unter den in a, b, c und d stehenden enthalten sein, weil sonst nicht drei verschiedene Oxybenzoësäuren existiren könnten. Es können also nur die beiden restirenden Wasserstoffatome, e und f, sein, welche mit je einem der vorigen zu a symmetrisch gebunden, also diesen gleichwerthig sind; d. h. etwa $e = c$, $f = b$. Da nun $a = b = c = d$, so sind sämtliche sechs Wasserstoffatome gleichwerthig (Ladenburg, B. 7, 1684).

2. Werden im Benzol hingegen *zwei* Wasserstoffatome gegen andere Elemente oder Gruppen ersetzt, so dass **Biderivate** entstehen, so existiren diese in **drei verschiedenen isomeren** Arten. So giebt es drei Dichlorbenzole, $C_6H_4Cl_2$, drei Diamidobenzole, $C_6H_4(NH_2)_2$, drei Dimethylbenzole, $C_6H_4(CH_3)_2$, drei Oxybenzoësäuren, $C_6H_4(OH)(CO_2H)$ (s. Tab. 304) u. s. w.

Man kann sogar *beweisen*, dass überhaupt *nur je drei isomere Biderivate* des Benzols existiren können.

Es lässt sich nämlich zeigen, dass zu jedem Wasserstoffatom des Benzols, z. B. zu a, zwei Paare anderer Wasserstoffatome, z. B. b und f, c und e, symmetrisch gebunden sind, so dass es keinen Unterschied macht, ob, wenn a besetzt ist, das zweite Substituens an die Stelle des einen oder des anderen der symmetrisch gebundenen Wasserstoffatome tritt. Nach obiger Bezeichnung ist also $ab = af$, und ebenso $ac = ae$. Hingegen sind die Bindungsarten a b und a c nicht gleichartig, sondern repräsentiren Isomere. Die Bildungsweise a d, der einzige übrige Fall, stellt das dritte Isomere vor.

Beweise, dass zu einem Wasserstoffatom (a) zwei Paare von symmetrisch gebundenen anderen Wasserstoffatomen existiren,

sind von verschiedenen Seiten, zumal von *Ladenburg*, erbracht worden. Einer derselben sei hier skizzirt.

1. Nach *Hübner* und *Petermann* (Ann. 149, 129; vergl. auch *Hübner*, Ann. 222, 67, 166) liefert die durch Bromirung von Benzoësäure gewonnene (sog. Meta-) Brombenzoësäure (deren Bromatom in c, Carboxyl in a) stehen möge, mit Salpetersäure zwei Nitrobrombenzoësauren, $C_6H_3Br(NO_2)(CO_2H)$ (NO_2 etwa in b und f). Diese gehen durch nascirenden Wasserstoff in dieselbe (sog. Ortho-) Amidobenzoësäure, $C_6H_4(NH_2)(CO_2H)$, über (Reduction von NO_2 zu NH_2 und Rückwärtssubstitution). Da dieselbe Amidobenzoësäure entsteht, während doch die zwei Nitrogruppen in den beiden Nitrobrombenzoësauren wegen der Verschiedenheit der letzteren an Stelle zweier verschiedenen Wasserstoffatome (b und f) sich befinden müssen, so folgt daraus, dass diese letzteren zu dem Wasserstoffatom a symmetrisch gebunden sind; d. h. $ab = af$.

2. In analoger Weise liefert die Oxybenzoësäure, welche aus der eben besprochenen Amidobenzoësäure darstellbar ist (die Salicylsäure), zwei Nitroderivate, $C_6H_3(OH)(NO_2)(CO_2H)$. Wenn man aber in diesen das Hydroxyl (was auf Umwegen möglich ist) gegen Wasserstoff ersetzt, so sind die entstehenden Nitrobenzoësauren, $C_6H_4(NO_2)(CO_2H)$, identisch, also die Wasserstoffatome, welche durch NO_2 ersetzt sind, in symmetrischer Stellung zu a. Wenn man nun diese Nitrobenzoësäure zu Amidobenzoësäure, $C_6H_4(NH_2)(CO_2H)$, reducirt, so erhält man nicht die obige (Ortho-) Amidosäure ab, = af, sondern eine isomere. Die Nitrogruppen der Nitrosäuren können also nicht an der Stelle b = f, sondern müssen an Stelle zweier anderen Wasserstoffatome (etwa c und e) sich befinden, welche also gleichfalls zu a symmetrisch stehen; d. h. $ac = ae$ (*Hübner*, Ann. 195, 4 ff.).

Mithin sind zum Wasserstoffatom a zwei Paare von Wasserstoffatomen symmetrisch gebunden: $ab = af$; $ac = ae$. Als dritte Bindungsweise bleibt nunmehr nur die folgende übrig: ad; das sechste Wasserstoffatom d steht dem ersten (a) gegenüber in „vereinzelter“ Stellung.

Vergl. „*Ladenburg*, Theorie der aromatischen Verbindungen“, Braunschweig 1876; *Wroblewsky*, Ann. 168, 153; 192, 196; B. 8, 573; 9, 1055; 18, Ref. 148.

Bei obigen Betrachtungen ist angenommen worden, dass beim Uebergang der einen Verbindung in die andere durch Austausch von Atomen oder Atomgruppen (NO_2 gegen NH_2 , Br gegen H) dieser Austausch ohne gleichzeitigen Eintritt sog.

„molecularer Umlagerungen“ (s. S. 171) verlaufe. Man kann dies für eine Reihe von Reactionen, welche verhältnissmässig glatt und bei niedriger Temperatur verlaufen, unbedenklich annehmen, wie vielfache Erfahrung gezeigt hat. Die Fälle, wo moleculare Umlagerungen eintreten, sind bekannt.

Umlagerungen treten besonders bei höherer Temperatur ein; so entsteht durch Erhitzen des ortho-oxybenzoesäuren (salicylsäuren) Kalis auf 220° das Kalisalz der Para-Säure; die drei isomeren Brombenzolsulfosäuren, $C_6H_4Br(SO_3H)$, und die drei Bromphenole, $C_6H_4Br(OH)$, liefern beim Schmelzen mit Kali statt der drei zugehörigen Dioxymbenzole, $C_6H_4(OH)_2$, nur dasjenige der Meta-reihe (Resorcin); die Ortho-Phenolsulfosäure, $C_6H_4(OH)SO_3H$, verwandelt sich beim Erhitzen in die Para-Säure u. s. f.

Derartige Reactionen sind wahrscheinlich durch eine successive Anlagerung und Abspaltung von Atomen oder Atomgruppen bedingt.

Ortho-, Meta-, Para-Biderivate.

So wie man die Monoderivate des Benzols in einander überführen kann (s. S. 304), so kann man auch aus einem Biderivat, z. B. $C_6H_4(NO_2)_2$, andere Biderivate, z. B. $C_6H_4(NH_2)_2$, darstellen. Da nun die Biderivate des Benzols jedesmal in drei isomeren Modificationen existiren, so ordnen sie sich nach ihrer Zusammengehörigkeit und Ueberführbarkeit in drei grosse Classen. Innerhalb jeder solchen Classe sind die einzelnen Glieder durch die verschiedensten Reactionen mit einander verbunden.

Diese drei Classen von Biderivaten nennt man — in Anlehnung an einen von Körner aus jetzt nicht mehr zutreffenden Gründen gemachten Vorschlag — Ortho-, Meta- und Para-Verbindungen, und bezeichnet sie kurzweg mit den Buchstaben o-, m- und p-. So ist z. B. o-Diamidobenzol dasjenige, welches aus o-Dinitrobenzol durch Reduction entsteht. Es lässt sich experimentell nachweisen (s. S. 312), dass die Ortho- und Metastellungen der Wasserstoffatome diejenigen sind, welche im Molecül paarweise vorhanden sind, während der Para-stellung keine symmetrische Stellung entspricht. Desgleichen sind zur weiteren Unterscheidung der Ortho- und Meta-Verbindungen experimentelle Anhaltspunkte vorhanden (s. S. 313).

Isomere Tri- etc. -derivate.

Von Triderivaten des Benzols, $C_6H_3X_3$, sind, wenn die drei Substituenten gleich sind, stets — wie bei den Biderivaten — drei Isomere bekannt, welche man aus theoretischen Gründen (S. 311) als ν -, s - und a -Verbindungen unterscheidet.

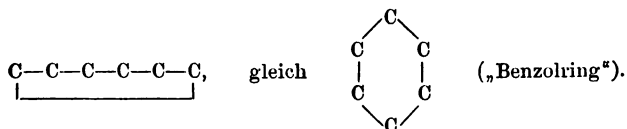
Sind aber nur zwei der Substituenten gleich, so giebt es sechs, sind alle ungleich, zehn Isomere. Der Tetraderivate, $C_6H_2X_4$, giebt es bei gleichen Substituenten wiederum je drei, der Penta-derivate, C_6HX_5 , und der Hexaderivate, C_6X_6 , nur je eines (dem entsprechend, dass man sie umgekehrt als Di- oder Monoderivate eines ganz substituirten Benzols, resp. als ein solches selbst, auffassen kann). Sind die Substituenten ungleich, so sind viele Isomeriefälle bekannt.

Constitution des Benzols; Benzoltheorie.

Die dermaligen Anschauungen über die Constitution des Benzols und seiner Derivate beruhen hauptsächlich auf der Benzoltheorie *Kekulé's* (1866), welche wegen der Eleganz, mit welcher sie die bekannten Thatsachen erklärt, fast allgemeine Anerkennung gefunden hat. Seit ihrer Aufstellung („*Kekulé*, Lehrbuch der organischen Chemie“, II, 493; Ann. 137, 129) ist dieselbe durch zahllose Untersuchungen weiter gestützt und begründet worden. Ihre Hauptpunkte sind die folgenden:

1. Die Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols und die Existenz je dreier isomerer Biderivate wäre nicht verständlich, wenn man ihm nach Analogie der Fettkörper eine offene Kohlenstoff-atomkette zuschreiben wollte.

Die Forderung, dass die Wasserstoffatome des Benzols völlig gleichartig gebunden sein müssen, kann hingegen sofort erfüllt werden, wenn man annimmt, dass das erste und letzte Kohlenstoffatom der aus sechs Atomen bestehenden Kette völlig ebenso mit einander verbunden sind, wie alle anderen Atome unter einander; d. h. dass die Atome eine „*geschlossene Kette*“ (s. S. 20 und 53), einen „*Ring*“ bilden, entsprechend dem Schema:



Da die Kohlenstoffatome bei dieser Bindungsweise alle gleichartig gruppirt sind, so können auch die sechs Wasserstoffatome von ihnen ganz symmetrisch gebunden werden.

2. Die weitere Bedingung, dass die aufzustellende Benzolformel die Existenz je dreier isomerer Biderivate erklärbar macht, wird nur dann erfüllt, wenn jedes Kohlenstoffatom ein Atom Wasserstoff bindet, also sechs CH-gruppen ringförmig zusammenhängen.

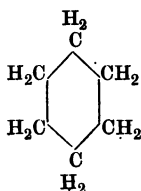
Lässt man zunächst die Frage ausser Betracht, wie die Kohlenstoffatome mit ihren jedesmaligen vierten Affinitäten zusammentreten, so erhält man für das Benzol die schematische Formel:



Dieses „Sechseckschema“ wird wegen der darin zum Ausdruck gelangenden völligen Symmetrie häufig benutzt.

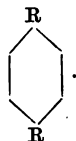
3. Zu der Anschauung, dass die Kohlenstoffatome des Benzols eine geschlossene Kette bilden, gelangt man auch auf folgendem Wege. Das Benzol und seine Derivate sind, wenn gleich meist weit schwerer als beispielsweise Aethylen, *additionsfähig*, und vermögen je nach den Bedingungen *zwei*, *vier* oder *sechs Atome Wasserstoff* oder *Chlor* oder *Brom* aufzunehmen. So bildet z. B. das Benzol bei anhaltender Behandlung mit Jodwasserstoff Hexahydrobenzol, C_6H_{12} ; die Phtalsäuren, $C_6H_4(CO_2H)_2$, bilden Di-, Tetra- resp. Hexahydrophthalsäuren etc. (siehe diese). Die entstandenen Hexahydroverbindungen vermögen nun nicht nur *keinen* Wasserstoff (Halogen etc.) mehr zu binden (s. hierzu S. 319), sondern *geben* sogar durch Oxydation die addirten Atome *leicht wieder* ab. Analog verbindet sich das Benzolhexachlorid, $C_6H_6Cl_6$, in keiner Weise mehr mit Wasserstoff oder Chlor, spaltet vielmehr leicht 3 Mol. Chlorwasserstoff ab. Hierin unterscheiden sich die besprochenen Verbindungen sehr wesentlich von den Olefinen resp. deren Derivaten, mit denen sie isomer sind.

Die Unfähigkeit des Hexahydrobenzols zu weiterer Wasseraufnahme führt ungezwungen zu folgender Constitutionsformel:

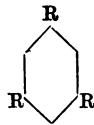


nach welcher es als Hexamethylen, $(\text{CH}_2)_6$, oder „R-Hexylen“ erscheint.

4. Das obige Benzolschema gestattet eine sehr einfache Erklärung der Thatsache, dass zu je einem Kohlenstoffatom (1) zwei Paare symmetrisch gebundener Kohlenstoffatome (2 und 6, sowie 3 und 5) existiren, und dass eine Art von Stellung (1 zu 4) im Molecül nur einmal vorkommt. Die Existenz je dreier Biderivate erklärt sich somit gleichfalls sehr einfach; denn es erscheinen nur folgende drei Arten von Biderivaten möglich: 1. solche, deren Substituenten (R) an „benachbarte“ Kohlenstoffatome (1,2 = 1,6), 2. solche, deren Substituenten an zwei durch ein drittes „getrennte“ Kohlenstoffatome (1,3 = 1,5), und 3. solche, deren Substituenten an zwei „gegenüberstehende“ Kohlenstoffatome (1 und 4) gebunden sind. Man bezeichnet diese drei Arten von Isomeren kurzweg folgendermaassen:



Ferner findet die Existenz isomerer Tri- etc. -derivate des Benzols durch das Benzolschema sehr einleuchtende Erklärung. Bei gleichen Substituenten (R) sind für die Triderivate z. B. folgende Fälle möglich:



Stellung: „vicinal“ = [v] „asymmetrisch“ = [a] „symmetrisch“ = [s].
 „benachbart“ „getrennt“

Charakterisirung der Ortho-, Meta- und Para-Biderivate.

Ortsbestimmung.

1. Die o-, m- und p-Verbindungen sind innerhalb jeder einzelnen Classe durch ihre genetische Zusammengehörigkeit (s. S. 308) charakterisirt.

2. Die S. 307, sub 1. besprochene, aus den zwei Nitro-(meta-) brombenzoësäuren entstehende Amidobenzoësäure (Sm.-P. 145^o) gehört in die Classe der sog. Ortho-, die daselbst sub 2. erwähnte, aus den zwei Nitro-(ortho-)oxybenzoësäuren darstellbare Amidobenzoësäure (Sm.-P. 174^o) in die Classe der sog. Meta-Verbindungen. Folglich sind die *Ortho-* wie die *Meta-*Stellungen *solche, welche sich im Molecül zweimal finden*, entsprechend der Bezeichnung (S. 306): $ab = af$, $ac = ae$. Daher ist die dritte, den beiden obigen isomere Amidobenzoësäure (Sm.-P. 187^o) eine Paraverbindung, und ebenso jedes durch glatte Reaction aus ihr darstellbare oder in sie überführbare andere Biderivat.

Hierdurch sind die *Para-Biderivate* charakterisirt als *diejenigen, deren Substituenten-Stellung* (ad, S. 308) *sich im Benzol-molecül nur einmal findet*.

3. *Unabhängig von der Theorie* lassen sich die o-, m- und p-Verbindungen experimentell noch weiter charakterisiren. Von den *Parabiderivaten* leitet sich durch Ersetzung eines dritten Wasserstoffatoms gegen einen Substituenten stets *nur ein einziges* Triderivat, von den *Orthobiderivaten* leiten sich hingegen *zwei*, von den *Metabiderivaten* endlich sogar *drei* Triderivate ($C_6H_3R_3$ oder $C_6H_3R_2R'$) ab. Vorausgesetzt ist hierbei, dass die Biderivate gleiche Substituenten enthalten.

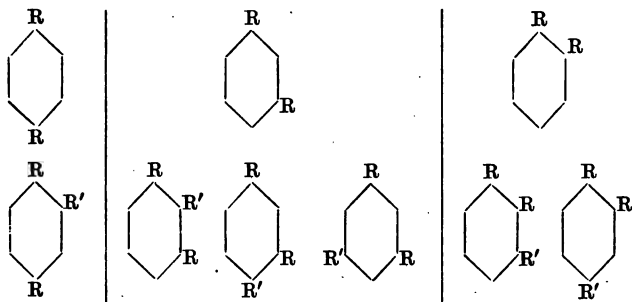
So entspricht einem der drei Dibrombenzole, $C_6H_4Br_2$, dem festen, Sm.-P. 89^o, nur ein einziges Tribrombenzol, $C_6H_3Br_3$; einem anderen, Sm.-P. — 1^o, S.-P. 224^o, hingegen entsprechen zwei, und dem dritten (flüssig, S.-P. 219^o) drei verschiedene Tribrombenzole (*Körner*). Das Gleiche gilt für die durch Eintritt von NO_2 entstehenden (sechs) Nitrodibrombenzole, $C_6H_3Br_2(NO_2)$. Das erste der Dibrombenzole ist eine Para-, das zweite eine Ortho-, das dritte eine Meta-Verbindung. Ganz analoge Beziehungen existiren zwischen den drei isomeren Diamidobenzolen, $C_6H_4(NH_2)_2$, und den sechs sich von ihnen ableitenden Diamidobenzoësäuren, $C_6H_3(NH_2)_2(CO_2H)$ (*Griess*, B. 7, 1223); zwischen den drei Xylole, $C_6H_4(CH_3)_2$, und den sechs Nitroxylolen (*Nölting*, B. 18, 2687), sowie zwischen den drei Phtalsäuren, $C_6H_4(CO_2H)_2$, und den sechs Oxyphthalsäuren, $C_6H_3(OH)(CO_2H)_2$.

Stellt man die eine gleiche Anzahl von Triderivaten liefernden Biderivate zusammen, so findet sich, dass sie auch jedesmal ein und derselben (o-, m-, p-) Classe angehören, also in einander überführbar sind.

4. Bei der grossen Uebereinstimmung zwischen den That-sachen und der Theorie bezüglich der Existenz isomerer Bi- etc.-derivate hat die Aufgabe einen grossen Reiz gewonnen, zu ermitteln, welche der drei Bindungsarten 1,2 ($= 1,6$), 1,3 ($= 1,5$) und 1,4 den Ortho-, den Meta- und den Para-Biderivaten zukommt („Ortsbestimmung“).

Diese Aufgabe ist zunächst bezüglich der *Paraverbindungen* einfach zu lösen. Das Kohlenstoffatom 4 nimmt zum Kohlenstoffatom 1 eine vereinzelte Stellung ein, d. h. es existirt kein symmetrisch zu 4 an 1 gebundenes Kohlenstoffatom. Daher sind die Paraverbindungen = 1,4-Verbindungen.

5. Ferner lässt sich aus dem Benzolschema leicht ableiten und ist aus der folgenden Zusammenstellung ohne Weiteres ersichtlich, dass, bei gleichen Substituenten, von einem 1,4-Biderivat nur ein einziges, von einem 1,2-Derivat zwei, von einem 1,3-Derivat drei verschiedene Triderivate ableitbar sind (welche, im Fall der dritte Substituent von den beiden ersten verschieden, alle ungleich, anderenfalls z. Th. mit einander identisch sind):



Die *Para*-derivate sind daher als 1,4-, die *Meta*- als 1,3-, die *Orthoderivate* als 1,2-Verbindungen zu bezeichnen (Körner; siehe *Ladenburg's* cit. Broschüre).

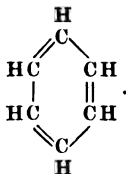
6. Zu gleichem Resultat haben andere Argumente geführt, die z. Th. dem Körner'schen Beweise zeitlich vorangegangen sind. Man vergl. *Ladenburg's* Beweis der schon von *Baeyer* vermutheten symmetrischen Natur des Mesitylens ($= 1, 3, 5$), aus welchem für das aus letzteren darstellbare Metaxylole die Stellung 1,3 folgt (A. 179, 163); *Graebe's* Argumentationen bezüglich der Constitution 1,2 der

gewöhnlichen Phtalsäure wegen ihrer Bildung aus Naphtalin (A. 149, 22) u. s. f.

7. Die Ortsbestimmung der Triderivate beruht auf derjenigen der Biderivate, welche in jene überführbar sind oder umgekehrt. Liefert z. B. sowohl das 1,2- wie das 1,4-Nitrotoluol, $C_6H_4(CH_3)(NO_2)$, bei Einführung einer zweiten Nitrogruppe ein und dasselbe Dinitrotoluol, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)_2$, so wird in diesem das Methyl zur einen Nitrogruppe in Ortho-, zur anderen in Parastellung sich befinden, es wird also eine 1-, 2-, 4- oder (a)-Verbindung sein.

Specielle Benzolformeln.

Das seither benutzte Benzolschema disponirt nur über drei Affinitäten jedes Kohlenstoffatoms. Die jedesmalige vierte Affinität dient nach *Kekulé* dazu, um drei Kohlenstoffatompaaire nochmals mit einander zu verbinden, so dass die Kohlenstoffatome abwechselnd einfach und doppelt an einander gebunden sind, entsprechend der Formel:



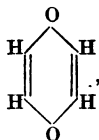
Diese Formel steht mit den Bildungsweisen des Benzols und Trimethylbenzols aus Acetylen und Aceton (s. u.), mit seinen Beziehungen zum Naphtalin (s. d.) und besonders mit seiner und seiner Derivate Fähigkeit, additionelle Verbindungen (s. o. S. 310) zu bilden, in bester Uebereinstimmung. Bei der Anlagerung von Wasserstoff, Chlor etc. ist der Vorgang hiernach derselbe wie bei der Vereinigung von Aethylen mit diesen Elementen, und es können im Ganzen sechs einwerthige Atome aufgenommen werden.

Nur erscheint es nicht als selbstverständlich, dass die Bindung 1,2 gleich 1,6 ist, da die beiden benachbarten Kohlenstoffatome in ersterem Falle durch eine einfache, in letzterem durch eine doppelte Bindung zusammenhängen. Man vergleiche *A. Kekulé*, Ann. 162, 86.

Ausser der Benzolformel *Kekulé's* sind noch manche andere aufgestellt worden. Nach *Claus* und *Körner* wären die Kohlenstoffatome 1 und 4, 2 und 5, 3 und 6 quasi diagonal mit einander verbunden (Diagonalformel; erklärt nicht die Existenz dreier Biderivate); nach *Dewar* wäre 1 an 4 einfach, ferner 2 an 3, desgl. 5 an 6 doppelt gebunden; nach *Ladenburg* bestände je eine Bindung zwischen 1 und 4,

2 und 6, und 3 und 5 (Prismenformel, *Ladenburg*, l. c.; A. 172, 331; vgl. hierzu *Baeyer*, B. 19, 1797).

Mit der Ermittlung einer für das Benzol geltenden speciellen Formel — als welche diejenige *Kekulé's* fast allgemein angenommen ist — ist nicht ohne Weiteres auch für alle Benzolderivate die Constitution ihres Benzolkerns festgestellt, da bei diesen die Natur der eingetretenen Atomgruppen die specielle (vierte) Bindung der Atome modificiren kann. So erscheint das Chinon, $C_6H_4O_2$, als ein Diketodihydrobenzol,

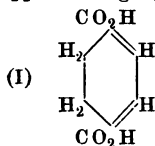


welches sich von der *Dewar'schen* oder *Körner'schen* Formel ableiten würde; bei gewissen Terpenen scheinen zwei in Parastellung befindliche Kohlenstoffatome mit einander verbunden zu sein, u. s. f.

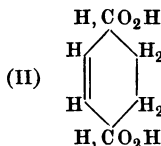
Vgl. über die Constitution des Benzols insbesondere noch *Baeyer*, A. 245, 103; 251, 258.

Den Benzolkern in C_6H_6 bezeichnet *Baeyer* als einen „*tertiären*“, denjenigen in C_6H_{12} , Hexamethylen, als einen „*secundären*“ oder „*reducirten*“ Benzolring.

Ein partiell reducirter Benzolring enthält nach Obigem noch eine oder zwei Doppelbindungen, z. B.:



Dihydroterephthalsäure



Tetrahydroterephthalsäure

Um den Ort dieser Doppelbindungen kurz zu bezeichnen, benutzt man nach *Baeyer* (A. 245, 111) die auf S. 310 gegebene Bezifferung der Kohlenstoffatome von 1 bis 6, und fügt jedesmal die Ziffer desjenigen Kohlenstoffatoms, welches an das im Sinne der Numerirung folgende doppelt gebunden ist, einem Δ als Exponent hinzu. Alsdann entsprechen die obigen Formelbilder den Bezeichnungen:

(I) = $\Delta^{1,3}$ -Dihydroterephthalsäure, (II) = Δ^5 -Tetrahydroterephthalsäure.

Substitutionsregelmässigkeiten und Einfluss der Substituenten auf einander.

1. Ein mehrwerthiges Element ersetzt in einem einzigen Benzolkern nie mehrere Wasserstoffatome gleichzeitig. Verbindungen wie $C_6H_4=O$ oder $C_6H_3\equiv N$ sind nicht bekannt.

2. Bei der Bildung von Biderivaten etc. entstehen meist gleichzeitig mehrere Isomere, und zwar gewöhnlich eines in überwiegender Menge. Die Stellung des neuen Substituenten ist von der Natur des (oder der) bereits vorhandenen abhängig. So liefert Nitrobenzol beim Chloriren wesentlich *Meta*-Nitrochlorbenzol, Chlorbenzol aber beim Nitriren wesentlich *Para*-Nitrochlorbenzol. Ueberhaupt bilden sich durch den Eintritt von Chlor, Brom, Jod, NO_2 , SO_3H in Chlor-, Brom-, Jod-benzol, Phenol, Anilin und Toluol stets hauptsächlich die *Para*-, daneben oft *Ortho*-, nur selten *Meta*-Verbindungen. Hingegen nehmen Cl, Br, J, NO_2 , SO_3H zu einer vorhandenen NO_2 -, SO_3H - oder CO_2H -gruppe vorwiegend (oder fast ausschliesslich) die *Meta*-stellung ein.

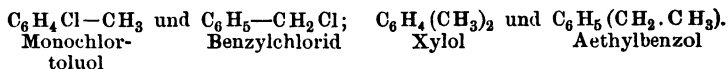
3. Durch den Eintritt von (negativen) Nitrogruppen oder Halogenatomen wird der Säurecharakter des Phenols, d. h. die negative Natur des Phenyls, s. S. 305, erhöht, der basische Charakter von Amido-Verbindungen herabgesetzt oder aufgehoben. Die feste Bindung von Halogen oder Amid an den Benzolkern wird hierdurch gelockert, so dass diese Substituenten leichter (z. B. gegen Hydroxyl) austauschbar werden (vergl. Trinitrochlorbenzol, Trinitrophenol, Trinitroanilin).

Die Intensität der bezüglichlichen Beeinflussung ist von der Stellung des neu eintretenden Substituenten abhängig; so gehen *Ortho*- und *Parachlor*- [oder -brom-]nitrobenzol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{NO}_2)$, durch Erhitzen mit Kalilösung auf 120° in die entsprechenden Nitrophenole, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{NO}_2)$, mit Ammoniak auf 100° in die zugehörigen Nitraniline, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{NO}_2)$, über, während *Meta*-chlor- (und -brom-) nitrobenzol nicht reagieren. Analog tauscht unter den Dinitrobenzolen die *o*-Verbindung durch kochendes Natron eine Nitrogruppe gegen Hydroxyl aus, die anderen nicht.

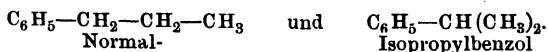
Weitere Isomerien der Benzolderivate.

1. Die Isomerie der Bi-, Tri- etc. -derivate ist S. 308 ff. besprochen worden. Man nennt sie „*Ortsisomerie*“ oder „*Kernisomerie*“.

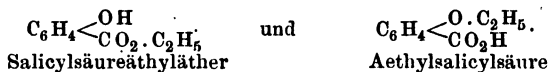
2. Wenn ein Substituent das eine Mal in den Benzolkern, das andere Mal in eine Seitenkette (s. S. 303) tritt, so hat man die sogenannte „*gemischte Isomerie*“, z. B.:



3. Sind die Seitenketten isomer, so spricht man von „*Seitenkettenisomerie*“, z. B.:



4. Sind die Atome in den Seitenketten — auch solchen, welche durch Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff gebildet sind — ungleich vertheilt, so hat man „*Metamerie*“ im engeren Sinne, z. B.:



5. Ueber physicalische Isomerie bei Benzolderivaten, v. z. B. den Hydrophthalsäuren, siehe *Baeyer*, A. 251, 258.

Vorkommen der Benzolderivate.

Manche Benzolderivate kommen in der Natur vor, so Bittermandelöl, Benzoësäure, Salicylsäure, andere entstehen bei der **trockenen Destillation** organischer Substanzen, speciell der **Steinkohlen**.

Die *trockene Destillation* der *Steinkohlen* liefert: a) Gase (Leuchtgas); b) Gaswasser (Ammoniaksalze etc.); c) Theer; d) Koks.

Der **Theer** enthält:

a) Fettkohlenwasserstoffe, in geringer Menge.

b) Aromatische Kohlenwasserstoffe, darunter besonders:

Benzol C ₆ H ₆	Durol u. Isom. C ₁₀ H ₁₄	Fluoren . . . C ₁₃ H ₁₀
Toluol C ₇ H ₈	Styrol C ₈ H ₈	Anthracen . . C ₁₄ H ₁₀
o-, m-, p-Xylol C ₈ H ₁₀	Naphtalin . . C ₁₀ H ₈	Phenanthren . C ₁₄ H ₁₀
Mesitylen . . . C ₉ H ₁₂	Diphenyl . . C ₁₂ H ₁₀	Pyren C ₁₆ H ₁₀
Pseudocumol . . C ₉ H ₁₂	Acenaphten . C ₁₂ H ₁₀	Chrysen . . . C ₁₈ H ₁₂

c) Andere neutrale Körper, z. B. Alkohol, und Carbazol, C₁₂H₉N.

d) Phenole, z. B.:

Phenol oder Carbonsäure . . C₆H₆O; o-, m-, p-Kresol . . . C₇H₈O.

e) Basen:

Pyrrol C ₄ H ₅ N	Anilin C ₆ H ₇ N	Acridin . . . C ₁₃ H ₉ N
Pyridin (u. Hom.) C ₅ H ₅ N	Chinolin (u. Hom.) C ₉ H ₇ N	

(Siehe „*Schultz*, Chemie des Steinkohlentheers“, Braunschweig 1886.)

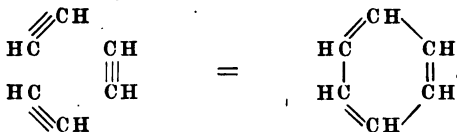
Die Hexahydroverbindungen der Kohlenwasserstoffe C₆H₆, C₇H₈, C₈H₁₀ (m- und p-), C₉H₁₂ (s- und a-) sind neben anderen Kohlenwasserstoffen in den meisten Erdölsorten, zumal im kaukasischen nachgewiesen worden (A. 234, 89; vergl. S. 53).

Das amerikanische Erdöl enthält z. B. 0,2 Proc. C₉H₁₂.

Bildungsweisen der Benzolderivate.

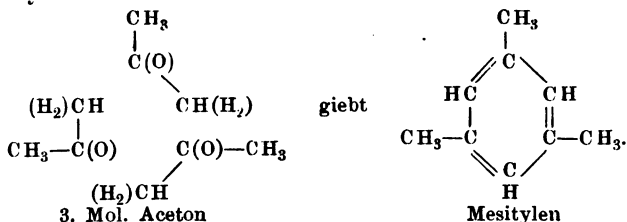
Die Benzolderivate entstehen aus den Fettkörpern nur durch eine verhältnissmässig geringe Zahl von Reactionen.

1. So liefern viele Methanderivate (z. B. Alkohol) beim Durchleiten ihrer Dämpfe durch *glühende Röhren* ein Gemisch von Benzolderivaten. Das Acetylen, C_2H_2 , polymerisirt sich bei beginnender Rothgluth zu Benzol, C_6H_6 (*Berthelot*):



Analog liefert das Allylen, C_3H_4 , beim Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure Mesitylen, C_9H_{12} , = 1, 3, 5-Trimethylbenzol, $C_6H_3(CH_3)_3$; das homologe Crotonylen, C_4H_6 , giebt Hexamethylbenzol, $C_{12}H_{18}$, = $C_6(CH_3)_6$; Bromacetylen und Jodacetylen polymerisiren sich unter dem Einfluss des Lichts zu Tribrom- resp. Trijodbenzol, Propargylsäure zu Trimesinsäure u. s. f.

2. *Ketone* bilden durch Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure unter Condensation (s. S. 148) Benzolkohlenwasserstoffe, z. B. das Aceton Mesitylen (*Kane* 1838), das Methyläthylketon Triäthylbenzol etc.:

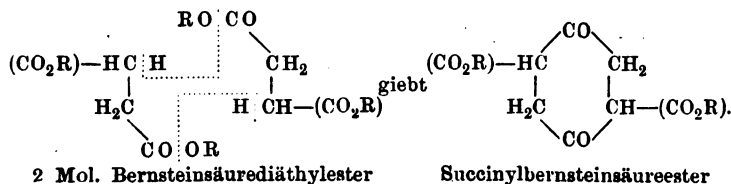


Diese Synthese beruht darauf, dass aus der verdreifachten Atomgruppe $-\text{CO}-\text{CH}_2-$ unter Austritt dreier Molecüle Wasser ein Benzolkern sich bildet.

3. In analoger Reaction werden gewisse 1, 2-*Diketone*, *Aldehydsäuren* und *Ketonaldehyde* durch condensirende Mittel in Benzolderivate verwandelt; so geht das Diacetyl, $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CO}-\text{CH}_3$ (2 Mol.), durch Alkali in Xylochinon (B. 21, 1411), der Formylessigester, $\text{CHO}-\text{CH}_2-\text{CO}.\text{OR}$ (3 Mol.), in Trimesinsäureester (B. 20, 2930) über, u. s. w.

4. Durch Einwirkung von Natrium auf Bernsteinsäurediäthylester (*Herrmann*, A. 211, 306; B. 16, 1411, oder auf Brom-

acetessigester, *Duisberg*) entsteht der sog. „*Succinylbernsteinsäureester*“ (s. d.), welcher ein „Diketoexamethylendicarbonsäureester“ ist und leicht in Dioxyterephthalsäureester (s. d.) und in Hydrochinon (s. d.) übergeführt werden kann ($R = C_2H_5$):



5. Durch Erhitzen von Natriummalonsäureester, $\text{CHNa}(\text{CO}_2\text{R})_2$, entsteht Phloroglucintricarbonsäureester; daraus durch Verseifung und Abspaltung der Carboxyle das Phloroglucin (s. d.).

6. Hexyljodid wird beim Erhitzen mit Dreifach-Chlorjod in C_6Cl_6 , mit Brom auf 260° in C_6Br_6 verwandelt; letzteres entsteht auch aus Tetrabrommethan beim Erhitzen auf 300° .

7. Oxydation von Graphit oder Holzkohle durch Kaliumpermanganat führt zu *Mellithsäure*, $\text{C}_6(\text{CO}_2\text{H})_6$.

8. Das aus Kohlenoxyd und Kalium gebildete Kohlenoxydkalium ist die Kaliumverbindung des *Hexaoxybenzols* (s. d.).

Umgekehrt gehen Benzolderivate in Fettkörper über:

1. Benzol zerfällt beim Durchleiten durch glühende Röhren z. Th. rückwärts in Acetylen.

2. Durch Chlorsäure wird Benzol oxydirt zu „Trichlorphenomalsäure“, gleich β -Trichloracetylacrylsäure, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (A. 223, 170, *Kekulé* und *Strecker*).

Einwirkung von Chlor auf Phenol in alkalischer Lösung erzeugt unter Sprengung des sechsgliedrigen Ringes die Säuren $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_4$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_4\text{O}_4$ etc. (*Hantzsch*, B. 20, 2780 u. f.).

Auch Brenzcatechin und Phloroglucin werden durch Behandeln mit Chlor in Fettkörper zerlegt.

Einwirkung von Brom auf Bromanilsäure liefert Perbromaceton, $\text{C}_3\text{Br}_6\text{O}$.

3. Einwirkung von salpetriger Säure auf Brenzcatechin führt zur Dioxyweinsäure (s. S. 245).

4. Oxydationsmittel, welche den Benzolring zu sprengen vermögen, bilden Kohlensäure, Ameisensäure und Essigsäure.

5. Nach *Berthelot* sollen die Hexahydrobenzole (s. S. 310) durch Jodwasserstoff bei 280° unter Sprengung des Ringes in Methankohlenwasserstoffe übergehen.

Diese Sprengung scheint indess, wenn überhaupt, so nur sehr schwierig einzutreten.

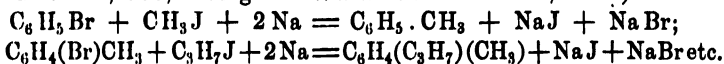
XVII. Benzolkohlenwasserstoffe.

A. Gesättigte Kohlenwasserstoffe.

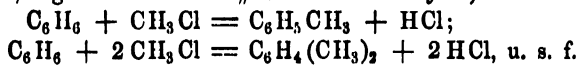
Uebersicht: (.....) = S.-P.; [.....] = Sm.-P.				
C_6H_6	C_6H_6 Benzol (79°)			
C_7H_8	$C_6H_5(CH_3)$ Toluol (111°)			
C_8H_{10}	$C_6H_4(CH_3)_2$ Xylole (3) o-: (142°), m-: (137°), p-: (137°)		$C_6H_5(CH_2 \cdot CH_3)$ Aethylbenzol (134°)	
C_9H_{12}	$C_6H_3(CH_3)_3$ Trimethylbenzole (3) s = <i>Mesitylen</i> (163°) a = <i>Pseudocumol</i> (169°) v = Hemellithol (175°)	$C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$ Methyläthyl- benzole (3), <i>Aethyltoluole</i> (z. B. 162°)	$C_6H_5(C_3H_7)$ Propylbenzole 1. Normal-P. (157°) 2. Isopropylb. (153°) = <i>Cumol</i>	
$C_{10}H_{14}$	$C_6H_2(CH_3)_4$ Tetramethyl- benzole (3): s = <i>Durol</i> [79°] (190°) a = <i>Isodurool</i> (195°) v = <i>Prehnitol</i> [— 4] (204°)	$C_6H_3(CH_3)_2(C_2H_5)$ Dimethyläthyl- benzole (6 Isomere mögl.)	$C_6H_4(C_2H_5)_2$ Diäthylben- zole (3) (181 — 184°) $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$ <i>Cymol</i> (176°; 6 Isomere mögl.)	$C_6H_5(C_4H_9)$ Butylbenzole (4 mögl.), (167 — 180°)
$C_{11}H_{16}$	$C_6H(CH_3)_5$ Pentamethylbenzol [51°] (231°); $C_6H_5(C_5H_{11})$ Amylbenzol etc.			
$C_{12}H_{18}$	$C_6(CH_3)_6$ Hexamethylbenzol [164°] (264°); $C_6H_3(C_2H_5)_3$ Triäthylbenzol etc.			
$C_{14}H_{22}$	$C_6H_5(C_8H_{17})$ Octylbenzol; $C_6H_2(C_2H_5)_4$ Teträthylbenzol;			
$C_{18}H_{30}$	$C_6(C_2H_5)_6$ Hexaäthylbenzol [128°] (305°).			

Die Benzolkohlenwasserstoffe sind farblose Flüssigkeiten (Durol, Penta-, Hexamethylbenzol sind krystallisirt), welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind und unzersetzt destilliren. Sie besitzen einen eigenthümlichen, z. Th. angenehm ätherischen Geruch und brennen mit stark russender Flamme. Im Steinkohlentheer sind ausser Benzol dessen Methyl-derivate Toluol, die drei Xylole, die drei Trimethylbenzole und zwei Tetramethylbenzole nachgewiesen worden.

Bildungsweisen: 1. Durch Behandlung eines Gemisches von bromirtem Kohlenwasserstoff und Jod- (oder Brom-) alkyl mit Natrium in ätherischer Lösung (Fittig'sche Reaction, Ann. 131, 303, analog der Wurtz'schen Reaction, S. 44):



2. Durch Einwirkung von Chlormethyl auf Benzol oder seine Homologen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (Gustavson, sog. Reaction von „Friedel und Crafts“):



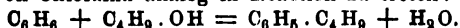
Diese Reaction ist wie die vorige sehr allgemeiner Anwendung fähig. Man kann durch sie im Benzol der Reihe nach alle Wasserstoffatome gegen Methyl ersetzen. Auch die Cetylgruppe $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ ist so noch einföhrbar. Hierbei entstehen intermediär Verbindungen wie $\text{Al}_2\text{Cl}_5(\text{C}_6\text{H}_5)$ etc.

Ähnlich dem Aluminiumchlorid wirken auch Chlorzink oder Eisenchlorid; ähnlich dem Chlormethyl Chloräthyl und andere Halogenverbindungen, z. B. Chloroform (s. Triphenylmethan), und Säurechloride (siehe Ketone). Vergl. B. 14, 2624; B. 16, 1744; Ann. de chim. et phys. [6] 1, 419.

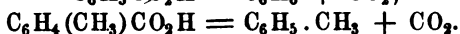
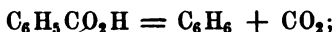
Das Aluminiumchlorid hat ausser dieser synthetischen auch eine „zersplitternde“ oder „differenzirende“ Wirkung auf die Homologen des Benzols, z. B. verwandelt es Toluol z. Th. in Benzol und Xylol u. s. f. (B. 17, 2816; 18, 338 und 657). Eine ähnliche Wirkung übt concentrirte Schwefelsäure öfters aus.

Verwandt mit der Friedel-Crafts'schen Reaction ist die Zincke'sche Zinkstaubreaction (s. Diphenylmethan).

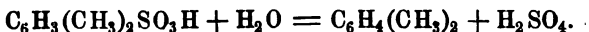
Auch Alkohole vermögen statt ihrer Halogenester öfters bei Gegenwart von Chlorzink analog in Reaction zu treten:



3. Die Benzolkohlenwasserstoffe entstehen aus ihren Carbonsäuren durch Abspaltung des Carboxyls (Destillation mit Natronkalk):



4. Aus *Sulfosäuren* (S. 305) durch Abspaltung der Sulfo-
gruppe:



Man kann dieselbe durch trockene Destillation, oder Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180°, oder Destillation der Ammoniaksalze (*Caro*), Behandeln mit überhitztem Wasserdampf [z. B. bei Gegenwart von etwas concentrirter Schwefelsäure (*Armstrong, Kelbe*)] etc. bewirken.

5. Aus den *Amidoverbindungen* durch Ueberführung in Diazoverbindungen (s. d.), und Kochen derselben mit absolutem Alkohol oder alkalischer Zinnoxidullösung (B. 22, 587).

6. Durch Destillation der *Phenole* (auch Ketone) mit Zinkstaub.

7. *Synthesen* s. a. o. Auch die S. 45 besprochenen Methoden zur Synthese von Paraffinen können gelegentlich Anwendung finden (siehe Propylbenzol).

Isomeren und Constitution. Die Uebersicht S. 320 zeigt, dass die Benzolkohlenwasserstoffe von C_8H_{10} an in vielen *isomeren* Modificationen vorkommen. So ist den (3) Xylole isomer das Aethylbenzol, den (3) Trimethylbenzole sind die (3) Methyläthylbenzole und die (zwei) Propylbenzole isomer. Ferner sind Durol und Cymol isomer, u. s. f.

Die *Constitution* dieser Kohlenwasserstoffe ergibt sich sehr einfach aus ihren Bildungsweisen. Ein nach *Friedel-Crafts* mittelst Methylchlorid gewonnener Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ z. B. kann nur ein Tetramethylbenzol sein. Desgleichen wird ein Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$, den man aus Brombenzol, Butylbromid und Natrium dargestellt hat, ein Butylbenzol, ein solcher aus p-Bromtoluol, N.-Propyljodid und Natrium ein p-Propyltoluol (p-Methyl-normalpropylbenzol) sein u. s. f. Die Synthese entscheidet also über die Constitution.

Je nach der Zahl der kohlenstoffhaltigen Seitenketten wird ein Benzolkohlenwasserstoff durch Oxydation in Benzolmono-, oder -di-, oder -tri- etc. -carbonsäure [Benzoësäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$; o-, m-, p-Phtalsäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$; etc.] übergeführt (s. u.). Hierdurch ist ein weiteres Mittel zur Feststellung der Constitution der betreffenden Verbindungen gegeben.

Wenn z. B. ein Kohlenwasserstoff C_9H_{12} bei der Oxydation eine Benzoltricarbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_3$, liefert, so muss er drei Seitenketten

enthalten, d. h. ein Trimethylbenzol sein; entsteht aber bei der Oxydation eine Phtalsäure, so kann er nur ein Methyläthylbenzol sein. Da das Cymol durch Oxydation die Para-(Tere-)phtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$, liefert, so müssen in ihm die beiden Seitenketten zu einander die Parastellung einnehmen u. s. f.

Die jedesmaligen Isomeren sind einander physicalisch sehr ähnlich; z. B. liegen ihre Siedepunkte meist sehr nahe bei einander (s. Uebersicht). Die Orthoderivate sieden oft um etwa 5° , die Metaderivate um 1° höher als die Paraverbindungen (Genaueres: B. 19, 2513). Der Siedepunkt ist um so höher, je mehr Methylgruppen vorhanden sind (vergl. hierzu S. 32).

Verhalten. 1. Die Benzolkohlenwasserstoffe sind in der Regel leicht *nitrierbar* und *sulfurirbar* (s. S. 304 ff.), und zwar kann man meist je nach den Bedingungen sowohl Mono- wie auch Di-, selbst Triderivate darstellen. Nur die Wasserstoffatome des Benzolkerns treten hierbei in Reaction, dem entsprechend, dass die Seitenketten als Reste von Paraffinen betrachtet werden können und sich als solche verhalten. Hexamethylbenzol kann also weder nitriert noch sulfurirt werden.

2. *Oxydation.* Das Benzol ist nur schwer zu oxydiren; durch Einwirkung von Kaliumpermanganat verbrennt es langsam zu Ameisensäure und Oxalsäure.

Nebenher entsteht — offenbar in Folge vorhergehender Bildung von Diphenyl (s. d.) — etwas Benzoësäure, ferner Phtalsäure.

Die Homologen des Benzols hingegen sind leicht zu Carbonsäure oxydirbar, indem der Benzolkern unverändert bleibt und jede Seitenkette — gleichviel, wie viele Kohlenstoffatome sie enthält — in der Regel in Carboxyl verwandelt wird.

Salpetersäure gestattet eine successive Oxydation der einzelnen Seitenketten und auch öfters die partielle Oxydation einer Seitenkette; Chromsäuremischung (Kaliumbichromat und Schwefelsäure) wirkt energischer: sie führt bei den p- und m-Verbindungen alle Seitenketten in Carboxyl über, zerstört („verbrennt“) aber die o-Verbindungen vollständig. Letztere können durch Kaliumpermanganat zu den entsprechenden Carbonsäuren oxydirt werden.

Wie schon aus diesen beiden Reactionen ersichtlich, unterscheiden sich die Homologen des Benzols von diesem selbst nicht unwesentlich; die Wasserstoffatome der Seitenkette zeigen eine andere Function als diejenigen des Benzolkerns; die ersteren verhalten sich wie Paraffin-Wasserstoffatome. Es rührt dies daher, dass das Toluol und die höheren Homologen sich in der That *vom Methan* etc. ableiten lassen, indem man darin Wasserstoff gegen C_6H_5 , „Phenyl“, etc. ersetzt:

$\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)$;
 Toluol, = Phenylmethan

$\text{C}_3\text{H}_7(\text{C}_6\text{H}_5)$;
 Cumol, = Phenylpropan etc.

3. *Reduction.* Das Benzol und die meisten seiner Derivate vermögen nach S. 310 bis zu sechs Atome Wasserstoff aufzunehmen. Benzol selbst wird nur sehr schwer hydriert zu Hexahydrobenzol, C_6H_{12} ; leichter addiren Toluol, Xylol und Mesitylen Wasserstoff, wenn man sie mit Jodphosphonium (PH_4J) auf höhere Temperatur erhitzt; dabei entstehen zunächst $\text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{H}_2$, $\text{C}_8\text{H}_{10} \cdot \text{H}_4$ und $\text{C}_9\text{H}_{12} \cdot \text{H}_6$. Die beiden ersteren sind dann durch energische Einwirkung weiter hydriirbar.

Die *Benzol- etc. -hexahydride*, C_nH_{2n} , sind farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten von etwas niedrigerem Siedepunkte als ihre Mutterverbindungen. Sie finden sich im Petroleum, zumal dem kaukasischen (*Beilstein, Kurbatow*). Durch Oxydation, z. B. durch Erhitzen mit Schwefel, werden sie wieder in Benzolkohlenwasserstoffe übergeführt, auch durch rauchende Salpetersäure, welche gleichzeitig nitrend wirkt. Sie unterscheiden sich von den isomeren Olefinen dadurch, dass sie von Schwefelsäure nicht gelöst werden und kein Brom additionell aufnehmen. Vergl. B. 20, 1850; Ann. 234, 89; B. 21, Ref. 570.

Die *partiell hydrierten* Kohlenwasserstoffe hingegen erinnern in ihrem Verhalten mehr an die Olefine; so addiren sie Brom, bis die Sättigungsstufe C_nH_{2n} erreicht ist (B. 21, 836 ff.).

4. *Verhalten gegen Halogene.* Chlor und Brom wirken je nach den Bedingungen verschieden ein.

Im directen Sonnenlichte entstehen aus Benzol die Additionsproducte $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$, $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_6$; im zerstreuten Lichte hingegen, zumal bei Gegenwart von etwas Jod (Antimontrichlorid, Molybdänpentachlorid), bilden sich Substitutionsproducte, wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ etc. Weiteres siehe S. 328. Substitution durch Jod: siehe S. 67 u. 330.

5. Chromylchlorid, CrO_2Cl_2 , führt die Benzolkohlenwasserstoffe in aromatische Aldehyde (s. d.) über.

6. Bemerkenswerth sind die vielfachen *Condensationen*, welche Benzol etc. mit sauerstoffhaltigen Körpern bei Gegenwart von Chlorzink, Phosphorpentoxyd oder Schwefelsäure, sowie mit chlorhaltigen Verbindungen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (s. S. 321) einzugehen vermag.

So liefert Benzol mit Aldehyd und Schwefelsäure Diphenyläthan, mit Benzoesäure und Phosphorpentoxyd Benzophenon etc.

6a. Bei Gegenwart von Aluminiumchlorid können in das Benzol eingeführt werden: Sauerstoff (giebt Phenol), Schwefel (giebt Phenylsulfid), Aethylen (giebt Aethylbenzol), Kohlensäure (giebt Benzoesäure) u. s. f.

Kohlenwasserstoff C_6H_6 .

Benzol, C_6H_6 . Entdeckt 1825 von *Faraday*; im Theer nachgewiesen von *Hofmann* 1845.

Wird aus dem bei 80 bis 85° siedenden Theil des Steinkohlentheeröls durch Fractioniren oder „Ausfrieren“ gewonnen. Chemisch rein erhält man es durch Destillation eines Gemenges von Benzoësäure und Kalk. Das gewöhnliche Benzol des Handels enthält meist noch Thiophen und giebt alsdann die Indopheninreaction (S. 299); es kann von jenem durch wiederholtes Ausschütteln mit kleinen Mengen Schwefelsäure befreit werden. Siedepunkt 79°; Schmelzpunkt 6°; spec. Gew. (0°) 0,9. Brennt mit leuchtender, russender Flamme. Ist ein gutes Lösungsmittel für Harze, Fette, Schwefel etc. Bildet beim Durchleiten seiner Dämpfe durch glühende Röhren Diphenyl u. a. S.

Benzolhexahydrür, $C_6H_6 \cdot H_6$. S. - P. 69°. Spec. Gew. 0,76 (0°).

Benzolhexachlorid, $C_6H_6Cl_6$, entsteht bei Einwirkung überschüssigen Chlors auf Benzol im Sonnenlicht. Feste, beim Destilliren oder durch Alkalien in Trichlorbenzol und Salzsäure zerfallende Masse.

Benzolhexabromid: Schmelzpunkt 212°.

Quecksilberdiphenyl, $Hg(C_6H_5)_2$, ist ein Analogon des Quecksilberdiäthyls. Entsteht durch Einwirkung von Quecksilber auf Brombenzol.

Kohlenwasserstoff C_7H_8 .

Toluol, C_7H_8 , = $C_6H_5 \cdot CH_3$. Entdeckt 1837. *Bildung*: Bei der trockenen Destillation des Tolubalsams und vieler Harze. Synthese nach *Fittig* s. o. *Darstellung*: Aus dem Steinkohlentheeröl (Begleiter „Thiotolen“). Dem Benzol sehr ähnlich. S. - P. 110°; bei — 28° noch flüssig. Wird durch Chromylchlorid in Benzaldehyd, durch verdünnte Salpetersäure oder Chromsäure in Benzoësäure übergeführt.

Toluoldihydrür, $C_6H_5(H_2) \cdot CH_3$, und **-hexahydrür**, $C_6H_5(H_6) \cdot CH_3$, sind bei 105 bis 108°, resp. 97° siedende Flüssigkeiten.

Kohlenwasserstoffe C_8H_{10} .

a) o-, -m, p-Dimethylbenzol, Xylole, $C_6H_4(CH_3)_2$. Das Steinkohlentheerxylole besteht aus einem Gemisch der drei Isomeren (70 bis 85 Proc. m-Xylol). Dieselben lassen sich durch fractionirte Destillation von einander nicht trennen. Das m-Xylol wird von verdünnter Salpetersäure langsamer oxydirt als die Isomeren und ist daher relativ leicht darstellbar.

Trennung der Isomeren mittelst Schwefelsäure: B. 10, 1010; 14, 2625; 17, 444; Erkennung ders.: B. 19, 2513. Bei der Synthese nach *Friedel-Crafts* aus Benzol oder Toluol erhält man wesentlich Orthoxylol neben sehr wenig p-Xylol (B. 14, 2627).

1. **o-Xylol**, synthetisch aus o-Bromtoluol, Jodmethyl und Natrium erhalten, wird durch Chromsäuremischung zu Kohlensäure verbrannt, aber durch verdünnte Salpetersäure zu o-Toluylsäure, $C_6H_4 \cdot (CH_3) CO_2H$, oxydirt. Es ist nur schwer nitrierbar.

2. **m-Xylol**, *Isoxylol*, entsteht auch aus Mesitylen, $C_6H_3(CH_3)_3$, indem man dies zunächst zu Mesitylensäure, $C_6H_3(CH_3)_2 CO_2H$, oxydirt und diese mit Kalk destillirt (s. S. 321). Verdünnte Salpetersäure oxydirt erst bei 120° im Rohr. Chromsäuremischung liefert Isophthalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$. Es bildet ein

Tetra- und ein **Hexahydrür**, $C_8H_{10} \cdot H_4$ und $C_8H_{10} \cdot H_6$. Letzteres findet sich im kaukasischen Petroleum. S.-P. 119⁰.

3. **p-Xylol**. Darstellung z. B. aus p-Bromtoluol, oder besser aus p-Dibrombenzol, mittelst Jodmethyl und Natrium (B. 10, 1356; B. 17, 444). In der Kälte fest; Sm.-P. 15⁰. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu p-Toluylsäure, $C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$, und Terephthalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$.

b. **Aethylbenzol**, $C_6H_5 \cdot C_2H_5$. Entsteht aus C_6H_5Br und C_2H_5Br nach der *Fittig'schen* Reaction; aus Styrol, $C_6H_5 \cdot C_2H_3$ (s. d.) durch Jodwasserstoff; aus Benzol und Chloräthyl nach *Friedel-Crafts*. Oxydation liefert Benzoësäure.

Kohlenwasserstoffe C_9H_{12} .

Siehe die Uebersicht. Specieller zu erwähnen sind:

a) **Trimethylbenzole**. Alle im Theer enthalten: „Theercumol“.

1. **Mesitylen** (1.3.5-Trimethylbenzol), $C_6H_3(CH_3)_3$. Bildung aus Aceton oder Allylen s. S. 318. Angenehm riechende Flüssigkeit vom S.-P. 163⁰. Durch Salpetersäure werden die Seitenketten der Reihe nach oxydirt; durch Chromsäuremischung wird es verbrannt. Es bildet keine isomeren Substitutionsproducte, und hat daher symmetrische Constitution (*Ladenburg*, Ann. 179, 163).

Das Mesitylenhexahydrür, $C_9H_{12} \cdot H_6$, siedet bei 138⁰.

2. **Pseudocumol** (1, 2, 4-Trimethylbenzol). Im Steinkohlentheeröl. Vom Mesitylen nicht durch fractionirte Destillation, hingegen auf Grund der Schwerlöslichkeit der Pseudocumolsulfosäure (B. 9, 258) zu trennen. Seine Constitution folgt daraus, dass es aus Brom-p-Xylol 1, 4, 2 und auch aus Brom-m-xylol 1, 3, 4 nach der *Fittig'schen* Reaction entsteht. S.-P. 169⁰. Salpetersäure oxydirt successive die Seitenketten.

Hexahydro- ψ -cumol, C_9H_{18} , im kaukasischen Petroleum enthalten, siedet bei 135 bis 138⁰.

3. **Hemellithol**, 1, 2, 3-Trimethylbenzol: B. 15, 1853; 20, 903.

b) **Aethyltoluole**, $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$. Die m- und p-Verbindungen sind bekannt.

c) **Propylbenzole**, $C_6H_5 \cdot C_3H_7$. Werden oxydirt zu Benzoësäure.

1. **N.-Propylbenzol**, $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_3$, entsteht aus Brombenzol und N-Propyljodid nach der *Fittig'schen* Reaction; auch aus Benzylchlorid, $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$, durch Zinkäthyl.

2. **Cumol**, *Isopropylbenzol*, $C_6H_5-CH=(CH_3)_2$. Entsteht durch Destillation von Cuminsäure, $C_6H_4(C_3H_7)(CO_2H)$, mit Kalk; ferner aus Benzol und Isopropylbromid oder Normal-Propyljodid durch Aluminiumchlorid (in letzterem Falle unter Umlagerung, s. S. 72). Ferner aus Benzalchlorid, $C_6H_5-CHCl_2$, und Zinkmethyl (Constitutionsbeweis).

Ueber die Umwandelbarkeit der Normal- in die Iso-propylgruppe bei Cumol und Cymolderivaten, s. B. 18, Ref. 152; B. 19, 2769.

Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$.

Tetramethylbenzole. Siehe Uebersicht.

Durol (1, 2, 4, 5- oder (s) - *Tetramethylbenzol*), $C_6H_2(CH_3)_4$, entsteht aus Toluol und Chlormethyl nach *Friedel* und *Crafts*, oder aus Dibrom-m-Xylol (aus Theerxylol), Jodmethyl und Natrium (Ann. 216, 200); es ist fest (Sm.-P. 79⁰) und riecht campherähnlich. Ist neben dem isomeren Isodurol auch im Steinkohlentheer vorhanden. Constitution: B. 11, 31.

Die beiden *Isomeren* sind bekannt (s. Tab.).

Methylpropylbenzole, $C_6H_4(CH_3)C_3H_7$.

Cymol, *p-Methyl-normalpropylbenzol*. Es findet sich z. B. im Römisch-Kümmelöl (*Cuminum cyminum*), und entsteht aus Campher durch Erhitzen mit Phosphorpentoxyd; ferner aus Terpentinöl durch Erhitzen mit Jod etc. Aus p-Bromtoluol ist es synthetisch mittelst N-Propyljodid und Natrium gewonnen worden. Angenehm riechende Flüssigkeit.

Liefert bei der Oxydation je nach den Bedingungen p-Toluylsäure, Terephthalsäure oder Cuminsäure (s. d.).

m-Isocymol (*m-Methyl-isopropylbenzol*) ist im Harzöl enthalten.

Isomer sind die **Butylbenzole**, $C_6H_5(C_4H_9)$ (drei bekannt).

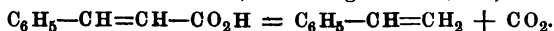
Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{18}$.

Hexamethylbenzol, „*Melliten*“, $C_6(CH_3)_6$, bildet Prismen oder Tafeln vom Sm.-P. 164° . Es ist weder sulfurirbar noch nitrirbar (s. S. 323). Kaliumpermanganat oxydirt zu Mellithsäure, $C_6(CO_2H)_6$.

B. Wasserstoffärmere Benzolkohlenwasserstoffe.

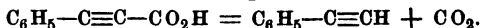
Die wasserstoffärmeren Benzolkohlenwasserstoffe verhalten sich einerseits wie Benzol selbst, andererseits wie die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, sie addiren also leicht Wasserstoff, Halogen, Halogenwasserstoff etc. Man leitet sie von den Olefinen resp. Acetylenkohlenwasserstoffen durch Austausch von Wasserstoff gegen C_6H_5 , Phenyl, ab: $(C_6H_5).CH=CH_2$, Styrol, oder Phenyläthylen; $(C_6H_5).C\equiv CH$, Phenylacetylen.

Styrol, $C_6H_5-CH=CH_2$, findet sich im Storax (*Styrax officinalis*) und im Saft der Rinde von *Liquidambar orientale*, neben anderen Verbindungen. Entsteht aus der Zimmtsäure (s. d.) z. B. durch Erhitzen mit Wasser auf 200° (Darstellung: A. 195, 131):



Styrol ist eine dem Benzol ähnliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. S.-P. 146° . Verwandelt sich beim Aufbewahren in das polymere **Metastyrol**, eine amorphe, durchsichtige Masse. Geht durch Erhitzen mit Jodwasserstoff in Aethylbenzol über. Die Addition von Bromwasserstoff führt zu α -**Bromäthylbenzol**, $C_6H_5-CH_2-CH_2Br$.

Phenylacetylen, $C_6H_5-C\equiv CH$, entsteht z. B. aus Phenylpropionsäure (s. d.) durch Abspaltung von Kohlensäure:



Angenehm riechende, bei 142° siedende Flüssigkeit. Erweist sich als Abkömmling des Acetylens durch seine Fähigkeit, mit ammoniakalischer Silber- oder Kupferoxydullösung (weisse resp. hellgelbe) explosive Metallverbindungen zu liefern. Wird durch Lösen in Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser unter Wasseraufnahme in Acetophenon, $C_6H_5.CO.CH_3$, übergeführt.

XVIII. Halogensubstitutionsproducte.

(Uebersicht s. S. 329.)

Durch Austausch von Wasserstoff gegen Halogen leiten sich aus den Benzolkohlenwasserstoffen Halogensubstitutionsproducte in sehr grosser Zahl ab. Es sind dies farblose, leicht bewegliche,

Uebersicht: [...] = Sm.-P.; (...) = S.-P.

C_6H_5Cl <i>Chlorbenzol</i> (132°) $C_6H_4Cl_2$ <i>Dichlorbenzole</i> o-: (179°); m-: (172°) p-: [56°], (173°) $C_6H_3Cl_3$ (3) <i>Trichlorbenzole</i> (208 bis 218°) $C_6H_2Cl_4$ (3) <i>Tetrachlorbenzole</i> C_6HCl_5 (1) <i>Pentachlorbenzol</i> C_6Cl_6 (1) <i>Hexachlorbenzol</i> [226°], (326°)	C_6H_5Br <i>Brombenzol</i> (156°) $C_6H_4Br_2$ <i>Dibrombenzole</i> o-: (224°); m-: (219°) p-: [89°], (219°) $C_6H_3Cl_3$ (3) <i>Trichlorbenzole</i> (208 bis 218°) $C_6H_2Cl_4$ (3) <i>Tetrachlorbenzole</i> C_6HCl_5 (1) <i>Pentachlorbenzol</i> C_6Cl_6 (1) <i>Hexachlorbenzol</i> [226°], (326°)	C_6H_5J <i>Jodbenzol</i> (185°) $C_6H_4J_2$ <i>Dijodbenzole</i> (z. B. 285°) $C_6H_5-CH_2Cl$ <i>Benzylchlorid</i> (179°) $C_6H_5-CHCl_2$ <i>Benzalchlorid</i> (208°) $C_6H_5-CCl_3$ <i>Benzotrichlorid</i> (213°)
$C_6H_4Cl(CH_3)$ (3) <i>Chlortoluole</i> (156 bis 160°) $C_6H_3Cl_2(CH_3)$ (6) <i>Dichlortoluole</i> (z. B. 196°) <i>etc.</i>	$C_6H_4(CH_3)(CH_2Cl)$ <i>Xylylchloride</i> $C_6H_4(CH_2Br)_2$ (3) <i>Xylylenbromide u. s. f.</i>	

in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeiten oder krystallisirte feste Körper, welche unzersetzt destilliren und durch eigenthümlichen Geruch wie zum Theil durch sehr aggressive Wirkung auf die Schleimhäute ausgezeichnet sind. Sie sind schwerer als Wasser.

Man hat zu unterscheiden die Substitutionsproducte des Benzols selbst und diejenigen seiner Homologen.

In ersteren ist das Halogen sehr fest gebunden, weit fester als in Methylchlorid, Aethyljodid etc. Es kann nicht gegen Hydroxyl (durch Silberoxyd), Amid (durch Ammoniak) etc. ausgetauscht werden; fast nur durch Natrium wird es in Reaction gezogen (siehe Fittig'sche Reaction, S. 321).

Die Substitutionsproducte des Toluols etc. hingegen zeigen nicht alle ein gleiches Verhalten. Ein Theil derselben enthält das Halogen wie das Chlorbenzol sehr fest gebunden, z. B. die Chlortoluole. Ein anderer Theil hingegen zeigt eine gleiche leichte Beweglichkeit seiner Halogenatome, wie sie den Halogensubstitutionsproducten der Methanreihe zukommt; hierhin gehört z. B. das Benzylchlorid. Bei der Oxydation, welche nach S. 323 alle

Seitenketten in Carboxyl verwandelt, bleibt den ersteren Verbindungen das Halogen erhalten unter Bildung gechlorter (etc.) Benzoëssäuren, wie $C_6H_4Cl-CO_2H$, aus den letzteren hingegen wird bei der Oxydation das Halogen eliminiert; z. B. giebt das Benzylchlorid Benzoëssäure, $C_6H_5-CO_2H$.

Daraus ergibt sich, dass im ersteren Fall das Halogen an den *Benzolkern*, im letzteren an den Kohlenstoff der *Seitenkette* gebunden ist.

Es entspricht dies der S. 323 besprochenen Auffassung des Toluols als phenylirtes Methan, $CH_3(C_6H_5)$; das Chlortoluol, $C_6H_4Cl.(CH_3)$, ist gleichsam methylirtes Chlorbenzol, daher stabil, das Benzylchlorid, $C_6H_5-CH_2Cl$, hingegen phenylirtes Chlormethyl, $CH_2Cl(C_6H_5)$, und darum sehr reaktionsfähig.

Beim Xylol und den anderen Homologen des Toluols wiederholen sich dieselben Verhältnisse, so dass man die *Constitution* einer Verbindung leicht aus dem Verhalten ihrer Halogenatome und den Producten ihrer Oxydation erschliessen kann. Z. B. hat eine Verbindung $C_7H_6Cl_2$, welche bei der Oxydation Monochlorbenzoëssäure giebt, offenbar die Formel $C_6H_4Cl-CH_2Cl$ („Chlorbenzylchlorid“).

Zur Reactionsfähigkeit der chlorirten Benzole vergl. S. 316.

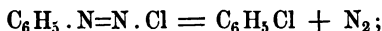
Die Siedepunkte ortsisomerer Substitutionsproducte (o-, m-, p-Verbindungen) liegen stets nahe bei einander, und auch die der übrigen Isomeren entfernen sich nicht weit von jenen.

Bildungsweisen. 1. Bei der Einwirkung von *Chlor* oder *Brom* auf aromatische Kohlenwasserstoffe entstehen (s. S. 324) je nach den Bedingungen entweder Additionsproducte oder (besonders leicht bei Gegenwart von Jod oder Aluminiumchlorid) Substitutionsproducte (s. B. 18, 607). *Jod* wirkt nur unter den bereits S. 324 besprochenen Bedingungen direct substituierend. Aus Benzol erhält man der Reihe nach die gechlorten Verbindungen bis zu C_6Cl_6 , welches unter Vermittelung von Molybdänpentachlorid, Jodtrichlorid etc. bei höherer Temperatur entsteht. Auch Hexabrom-, aber nicht Hexajodbenzol existirt. Bei Toluol und seinen Homologen tritt das Halogen in der *Kälte* bei Ausschluss directen Sonnenlichts oder bei Jodgegenwart nur in den *Benzolkern*, beim Einleiten in die Dämpfe des *siedenden* Kohlenwasserstoffs hingegen oder bei directem Sonnenlicht ohne Jodzusatz fast ausschließlich in die *Seitenkette* (Beilstein; Schramm; s. a. B. 13, 1216).

2. Aus *Sauerstoffverbindungen* (Phenolen, aromatischen Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Säuren) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid (-bromid):



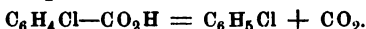
3. Aus den (*Nitro-* oder) primären *Amidoverbindungen*, indem man dieselben zunächst in Diazoverbindungen (s. d.) überführt und diese mit Kupferchlorür resp. -bromür oder Jodkalium kocht (*Sandmeyer*, B. 17, 1633, 2650):



Die Bromverbindungen entstehen auch durch Kochen der Diazoperbromide (s. d.) mit absolutem Alkohol; nach ähnlicher Reaction die Fluorverbindungen.

3a. Durch Behandeln der primären *Hydrazine* mit Jod und Jodkalium (B. 20, R. 552).

4. Aus den halogensubstituirten *Säuren* durch Erhitzen mit Kalk:



Monochlor-, -brom- und -jodbenzol sind farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeiten (Siedepunkte s. die Uebersicht).

Dichlor- und -brombenzole existiren als o-, m- und p-Verbindungen. Die p- und in geringerer Menge auch die o-Verbindungen entstehen direct (s. S. 316), die m-Verbindungen erhält man indirect aus m-Dinitrobenzol nach 3. Die Paraverbindungen sind fest (s. Tab.), die Isomeren flüssig.

Die Bedeutung der Di- und Tribrombenzole für die Benzoltheorie ist S. 312 dargelegt worden. Das durch directe Substitution entstehende **Trichlorbenzol** hat die Constitution 1:2:4 (asymmetrisch). Es entsteht auch aus dem Benzolhexachlorid nach S. 325.

Hexachlor- und -brombenzol entstehen bei durchgreifender Chlorirung (Bromirung) des Benzols, Toluols, Naphtalins etc.; ferner aus Tetrachlor- und -bromkohlenstoff nach S. 319. Fest und destillirbar.

Fluorbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Fl}$, ist eine bei 85° siedende Flüssigkeit.

Monochlortoluol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{CH}_3)$, und **-bromtoluol**, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}(\text{CH}_3)$, existiren als Biderivate des Benzols wieder als o-, m- und p-Modificationen.

Durch Chloriren (Bromiren) des Toluols nach S. 304 entstehen die Para- und Ortho-verbindungen in annähernd gleichen Mengen. Das **Meta-Chlortoluol** erhält man aus Chlor-p-Toluidin, $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{Cl}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$ (aus p-Toluidin und Chlor), nach 3. Die Paraverbindungen sind in der Kälte fest (s. Tab.), die Isomeren flüssig. Durch Oxydation entstehen Halogenbenzoësäuren (s. o.).

Benzylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{Cl}$ (*Cannizzaro*). Entsteht durch Chloriren kochenden Toluols; analog entsteht **Benzylbromid**,

das durch Jodkalium in **Benzyljodid** umwandelbar ist. Diese Verbindungen sind ihrem Verhalten nach die *Halogenwasserstoffester* des *Benzylalkohols*, $C_6H_5-CH_2.OH$, aus welchem sie durch Halogenwasserstoff entstehen und in welchen sie durch längeres Kochen mit viel Wasser (besser Kaliumcarbonat) übergehen. Kochen mit Kaliumacetat liefert den Essigester dieses Alkohols, mit Kaliumsulfhydrat das bezügliche Mercaptan, mit Ammoniak die Aminbasen desselben.

Farblose Flüssigkeiten, schwerer wie Wasser, welche unzerstzt sieden und die Schleimhäute der Nase und der Augen aufs Empfindlichste reizen (wie auch z. B. o-Bromtoluol). Ihre Oxydation führt zu Benzoessäure. — Benzylchlorid dient in der Technik zur Darstellung von Bittermandelöl (s. d.), sowie zur Darstellung von Farbstoffen.

Benzalchlorid, $C_6H_5-CHCl_2$, und **Benzotrichlorid**, $C_6H_5-CCl_3$, entstehen bei weiterer Chlorirung siedenden Toluols, sowie aus den entsprechenden Sauerstoffverbindungen, dem Bittermandelöl, C_6H_5-CHO , und der Benzoessäure, $C_6H_5-CO_2H$ (resp. Benzoylchlorid, C_6H_5-COCl , s. d.), durch Phosphorpentachlorid. Dem Benzylchlorid ähnliche Flüssigkeiten, welche beim Ueberhitzen mit Wasser in die zugehörigen Sauerstoffverbindungen zurückverwandelt werden und durch Oxydationsmittel in Benzoessäure übergehen. Beziehungen zu Zimmtsäure und Malachitgrün siehe bei diesen.

Chlorbrombenzole, $C_6H_4.ClBr$, **Chlorjodbenzole** und andere gemischte Derivate existiren in grosser Anzahl. Desgleichen sind

Substitutionsproducte ungesättigter Kohlenwasserstoffe bekannt, wie β -**Bromstyrol**, $C_6H_5-CBr=CH_2$, α -**Bromstyrol**, $C_6H_5-CH=CHBr$, und so fort.

XIX. Nitrosubstitutionsproducte der aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Beim Behandeln von Benzolderivaten (nicht nur Kohlenwasserstoffen) mit concentrirter Salpetersäure werden dieselben meist leicht unter spontaner Erwärmung gelöst und in Nitroverbindungen verwandelt, welche auf Wasserzusatz ausfallen. Je nach den Bedingungen und der Natur des zu „nitrirenden“

Körpers treten eine oder gleich mehrere Nitrogruppen ein (letzteres z. B. beim Phenol).

Die Nitrogruppe tritt *in den Kern*, nur sehr selten in die Seitenkette ein.

U e b e r s i c h t :

$C_6H_5(NO_2)$ <i>Nitrobenzol</i> fl., S.-P. 206°	$C_6H_4(NO_2)_2$ o-, m-, p- <i>Dinitrobenzole</i> fest, Sm.-P. 118, 90 u. 171°	$C_6H_3(NO_2)_3$ s- <i>Trinitrobenzol</i> fest, Sm.-P. 121°
$C_6H_4(CH_3)(NO_2)$ o-, m-, p- <i>Nitrotoluol</i> S.-P. 223, 230 u. 238° p-: fest	$C_6H_3(CH_3)_2(NO_2)$ Nitroxylol z. B. 1:3:4 (CH_3 in 1) fl., S.-P. 238°	$C_6H_2(CH_3)_3(NO_2)$ etc. Nitromesitylen fest, Sm.-P. 42°, S.-P. 255°
$C_6H_3(CH_3)(NO_2)_2$ <i>Dinitrotoluole</i>	$C_6H_4Cl(NO_2)$ Nitrochlorbenzole	$C_6Br_4(NO_2)_2$ etc. Tetrabromdinitrobenzol

Nitroverbindungen entstehen auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Diazoverbindungen bei Gegenwart von Kupferoxydul (*Sandmeyer*, B. 20, 1494).

Die Nitroverbindungen sind meist schwach gelblich gefärbte, unzersetzt destillirende, mit Wasserdämpfen übergehende Flüssigkeiten, oder farblose oder schwach gelbliche Prismen oder Nadeln; zuweilen sind sie auch intensiv gelb oder roth gefärbt. Viele verpuffen beim Erhitzen. Sie sind schwerer als Wasser und darin unlöslich, hingegen in Alkohol, Aether und Eisessig meist leicht löslich.

In den meisten Nitroverbindungen ist die Nitrogruppe, wie bei den Nitromethanen, *sehr fest gebunden*, und nicht gegen andere Gruppen austauschbar. Ferner werden sie wie jene durch *Reduction* in saurer Lösung leicht in die entsprechenden *Amidoverbindungen* (in alkalischer Lösung in Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen [s. d.]) übergeführt.

Hingegen können sie nicht analog Bildungsweise 1. der Nitromethane (S. 108) durch Einwirkung von Silbernitrit auf Chlorbenzol etc. dargestellt werden.

Nitrobenzol, $C_6H_5(NO_2)$ (*Mitscherlich* 1834). Entsteht (unter Erwärmen) beim allmäligen Eintragen von Benzol in rauchende Salpetersäure oder beim Mischen desselben mit der berechneten Menge Salpetersäure-Schwefelsäure-Mischung. Hell-

gelbliche, intensiv nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt (Sm.-P. + 3°).

Dinitrobenzole, $C_6H_4(NO_2)_2$. Entstehen beim Kochen von Benzol mit rauchender Salpetersäure; dabei, wie in allen analogen Fällen, treten die beiden Nitrogruppen zu einander in die *Meta*-Stellung (nebenher entsteht nur wenig o- und p-Verbindung), und beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man reines m-Dinitrobenzol in langen, farblosen Prismen oder Nadeln.

Die o-Verbindung bildet Tafeln, die p-Verbindung Nadeln (beide farblos); sie werden indirect aus den betr. Dinitranilinen durch Eliminirung von NH_2 dargestellt.

Durch Reduction entstehen zunächst die drei Nitraniline, dann die Phenylendiamine (S. 346 und 352).

Das o-Dinitrobenzol vermag eine Nitrogruppe beim Kochen mit Natronlauge gegen Hydroxyl, mit Ammoniak gegen Amid auszutauschen, unter Bildung von o-Nitrophenol, $C_6H_4(NO_2)(OH)$, resp. o-Nitranilin, $C_6H_4(NO_2)(NH_2)$. Die *Meta*-verbindung ist durch Ferricyankalium oxydirbar zu α - und β -Dinitrophenol.

Nitrotoluole, $C_6H_4(CH_3)(NO_2)$. Durch Nitrirung des Toluols entstehen *Para*- und *Ortho*- (kaum *Meta*-) Nitrotoluol. Ersteres ist fest (grosse Prismen), letzteres ist flüssig und wird zur Farbenfabrikation und als Parfümeriemittel verwendet (Mirbanöl). Das *Metanitrotoluol* ist indirect zugänglich [aus m-Nitro-p-Toluidin, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(NH_2)$, durch die *Griess'sche* Reaction, s. d.].

Bei weiterer Nitrirung entstehen

Dinitrotoluole, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)_2$, von der Constitution $CH_3:NO_2:NO_2 = 1:2:4$ und $1:2:6$, welche wieder die beiden Nitrogruppen in m-Stellung zu einander enthalten. (Constitution siehe S. 314.)

Die meisten dieser Nitroverbindungen sind wegen der Ueberführbarkeit in Aminbasen von technischer Wichtigkeit.

Chlor- und Bromnitrobenzole.

Beim Nitriren von Chlor- (Brom-) -benzol entstehen *Para*- und in geringerer Menge *Ortho*-chlor-(brom-)nitrobenzole. Die Metaverbindungen sind indirect zugänglich, indem man in m-Nitranilin eine Amidogruppe gegen Halogen austauscht. Die Paraderivate haben einen höheren Schmelzpunkt als die Isomeren, die Metaverbindungen meist einen höheren als die *Ortho*-Derivate, eine Gesetzmässigkeit, welche sich vielfach in anderen Fällen wiederholt. Auch sind die *Para*-derivate meist schwerer in Alkohol löslich. Die *Ortho*- und *Para*-

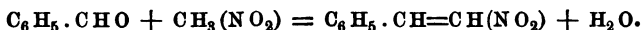
Verbindungen tauschen beim Kochen mit Kali das Halogen gegen Hydroxyl aus, desgleichen beim Erhitzen mit Ammoniak gegen Amid (nicht aber die Metaverbindungen).

Im Trinitrochlorbenzol, $C_6H_2(NO_2)_3.Cl$, ist das Chloratom durch den acidificirenden Einfluss der Nitrogruppen so leicht beweglich geworden, dass die Verbindung sich wie ein Säurechlorid verhält; daher der Name Pikrylchlorid (Chlorid der Pikrinsäure). S. S. 316.

Nitroxylol, -mesitylen, -pseudocumol etc. (siehe Tabelle) existiren z. Th. in vielen isomeren Modificationen.

o-, m- und p- Nitrostyrol, $C_6H_4(NO_2)(C_2H_3)$, sind auf Umwegen zugänglich; durch Nitriren von Styrol entsteht das

α -Nitrostyrol, $C_6H_5CH=CH(NO_2)$, welches die Nitrogruppe in der Seitenkette enthält, wie daraus hervorgeht, dass es auch aus Benzaldehyd und Nitromethan mittelst Chlorzink darstellbar ist:



Es liegt hier einer der relativ seltenen Fälle vor, dass beim directen Nitriren einer Substanz die Nitrogruppe in die Seitenkette tritt (vergl. diesbez. B. 18, 935, 2438; B. 19, 836).

o-Nitrophenylacetylen, $C_6H_4(NO_2)-C \equiv CH$, entsteht durch Kochen der o-Nitrophenylpropionsäure mit Wasser. Farblose Nadeln.

Nitrosoderivate der Kohlenwasserstoffe.

Eine aromatische Substanz, welche die Nitrosogruppe NO an Stelle eines Benzol-wasserstoffatoms enthält, scheint das

Nitrosobenzol, $C_6H_5(NO)$, zu sein, welches durch Einwirkung von Nitrosylchlorid, NO.Cl, auf in Benzol gelöstes Quecksilberdiphenyl entsteht. Es ist nur wenig bekannt.

XX. Amidoderivate der Benzolkohlenwasserstoffe.

(Uebersicht siehe S. 336.)

Die einfachste aromatische Base, das Anilin, kann aufgefasst werden 1. als Benzol, in welchem ein Wasserstoffatom gegen die Amidogruppe ersetzt ist („Amidobenzol“), oder 2. als Ammoniak, in welchem ein Wasserstoffatom gegen die Phenylgruppe C_6H_5 ausgetauscht ist („Phenylamin“). Ersterer Auffassung entsprechend leiten sich von allen Benzolkohlenwasserstoffen Amidoverbindungen ab, und zwar sowohl Monamine, als Diamine, Triamine etc. — Nach letzterer Auffassung kann in das Ammoniak die Phenylgruppe erneut eintreten, unter Bildung von secundären

U e b e r s i c h t:

	Primäre	Secundäre	Tertiäre
Monamine	$C_6H_5 \cdot NH_2$ Anilin [— 8] (183)	$(C_6H_5)_2NH$ Diphenylamin [54] (302)	$(C_6H_5)_3N$ Triphenylamin (127)
	$C_6H_4(CH_3)NH_2$ Toluidine o-: m-: p-: (199) (200) [45] (198)	<i>Alkylirte Basen:</i>	
	$C_6H_5(CH_3)_2NH_2$ (6) Xylidine , z. B. (217)	$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3$ Methylanilin (192)	$C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$ Dimethylanilin (192)
	$C_6H_2(CH_3)_3NH_2$ Pseudocumidin [62]	$C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_5$ Aethylanilin (204)	$C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2$ Diäthylanilin (213)
	— $C_6H_4(NO_2)NH_2$ Nitraniline o-: m-: p-: [71] [114] (285) [147]	<i>Nitrosamine:</i> $(C_6H_5)_2N \cdot NO$ Nitrosodiphenylamin [66]	<i>Nitrosoderivate:</i> $C_6H_4(NO) \cdot N(CH_3)_2(?)$ Nitrosodimethylanilin [85]
	— $C_6H_5(CH_2 \cdot NH_2)$ Benzylamin (183)	<i>Säurederivate:</i> $C_6H_5 \cdot NH(C_2H_5O)$ Acetanilid [114]	$C_6H_5 \cdot N(CH_3)(C_2H_5O)$ Methylacetanilid [99]
Diamine etc.	$C_6H_5(CH_2 \cdot NH_2)$ Phenäthylamin (193) etc.	$CO(NHC_6H_5)_2$ Carbanilid [235]	$CO(N \cdot C_6H_5)$ Phenylcyanat (163)
	$C_6H_4(NH_2)_2$ Phenylendiamine o- [102] (252) m- [63] (287) p- [147] (267)	$CS(NHC_6H_5)(NH_2)$ Phenylsulfoharnstoff [154] etc.	$CS(N \cdot C_6H_5)$ Phenylsenföl (222) etc.
	$C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$ Toluylendiamine z. B. 1:2:4 [99] (286)	$C_6H_4(NH_2)[N(CH_3)_2]$ Amidodimethylanilin (p) [41] (257)	$C_6H_4(NH_2)(NH \cdot C_6H_5)$ Amidodiphenylamin (p) [66]
	$C_6H_3(NH_2)_3$ Triamidobenzole	$NH < \begin{smallmatrix} C_6H_4 \cdot NH_2 \\ C_6H_4 \cdot NH_2 \end{smallmatrix} p$ Diamidodiphenylamin [158]	$NH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ p-Tetramethyldiamidodiphenylamin

oder tertiären Aminen. Auch durch Eintritt von Alkoholradicalen in die obigen Monamine, Diamine etc. können secundäre und tertiäre Amine, und selbst quaternäre Ammoniumverbindungen entstehen.

Auch in die Seitenkette kann NH_2 etc. eintreten.

So ist eine ausserordentlich grosse Zahl aromatischer Basen theoretisch möglich, und thatsächlich bekannt (siehe Tabelle). Dieselben sind z. Th. den Stickstoffbasen der Alkoholradicale in hohem Grade ähnlich, bilden mit Säuren (oft unter Wärmeentwicklung) Salze, mit Platinchlorid Doppelsalze, besitzen basischen Geruch, bilden mit flüchtigen Säuren an der Luft weisse Nebel, destilliren meist unzersetzt u. s. f. Im Allgemeinen sind sie aber schwächere Basen als die alkoholischen Amine, indem die Phenylgruppe C_6H_5 nicht, wie die Alkoholradicale, positiven, vielmehr negativen Charakter (s. o.) besitzt; daher werden die Salze des Diphenylamins schon durch Wasser zersetzt, und Triphenylamin hat keine basischen Eigenschaften mehr, während Dimethylanilin stark ausgeprägten Basencharakter besitzt.

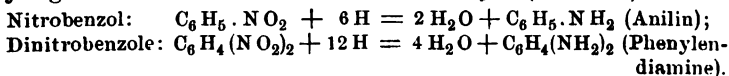
Die Diamine haben wieder stärker basischen Charakter als die Monamine, und sind in Wasser leichter löslich.

A. Primäre Monamine.

Isomerien. Die Isomerien der aromatischen Amine entsprechen z. Th. denjenigen der fetten Amine (s. S. 120). Z. B. sind isomer Dimethylanilin, Methyltoluidine und Xylidine. Ferner entstehen Isomeriefälle dadurch, dass die Amidogruppe sich das eine Mal im Benzolkern, das andere Mal in der Seitenkette befindet. Endlich können noch alle die Isomerieverhältnisse der aromatischen Kohlenwasserstoffe (der Biderivate etc.) in Betracht kommen.

Constitution. Nach S. 121 und dem Folgenden ist ein Amin sehr leicht als primär oder secundär etc. zu charakterisiren. Ob die Amidogruppe im Benzolkern oder in der Seitenkette sich befindet, ergibt sich sowohl aus den Bildungsweisen (siehe unten) als aus dem Verhalten (S. 338 ff.).

Bildungsweisen. 1. Die wichtigste Bildungsweise der primären aromatischen Basen (auch der Diamine etc.) ist diejenige durch *Reduction* der *Nitroverbindungen* (s. S. 333):



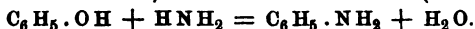
Die Reduction der Nitro- zu Amidoverbindungen, „**Amidierung**“, erfolgt besonders in saurer Lösung, z. B. durch allmähiges Eintragen derselben in ein erwärmtes Gemisch von Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure, in der Technik durch

Eisen und (wenig) Salzsäure (*Béchamp*) oder Essigsäure; öfters auch durch Zink(-staub) und Salzsäure oder Essigsäure, ferner durch Schwefelammonium (*Zinin*), bei gewissen nitrirten Säuren durch Eisenvitriol und Barytwasser u. s. f.

Schwefelammonium wirkt gemässiger als Zinn und Salzsäure und dient daher besonders zur partiellen Reduction von Dinitroverbindungen (s. Nitranilin). Zu letzterem Zweck kann man sich auch einer alkoholischen salzsauren Zinnchlorürlösung bedienen (B. 19, 2161).

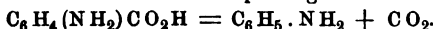
Auch durch Reduction von Nitroverbindungen entstehen Amine (siehe Nitrosodimethylanilin).

2. Aus *Phenolen* durch Erhitzen mit *Chlorzink-* oder *Chlorcalciumammoniak* auf 300° , neben secundären Basen (*Merz*):

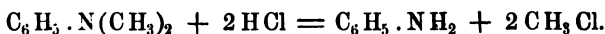


Leichter tritt diese Reaction ein bei Anwesenheit negativer Gruppen, z. B. bei den Nitrophenolen (B. 19, 1749).

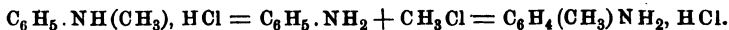
3. Aus *Amidosäuren* durch Abspaltung von Kohlensäure:



4. Aus *secundären* und *tertiären* Basen, welche durch Einführung von Alkoholradicalen in primäre aromatische Basen entstanden sind (wie Mono- und Dimethylanilin), kann man diese Alkoholradicale durch Erhitzen mit starker *Salzsäure* auf z. B. 180° in Form von Chlormethyl wieder abspalten unter Rückbildung der primären Basen:



Bei noch höherer Temperatur wirkt das abgespaltene Chlormethyl(-alkyl) weiter auf das primäre Amin ein, indem Wasserstoff des Benzolkerns gegen das Alkoholradical ausgetauscht wird und so dem ursprünglichen Amin *homologe* primäre Basen sich bilden; z. B. entsteht beim Erhitzen von salzsaurem Methylanilin auf 335° salzsaures Toluidin:

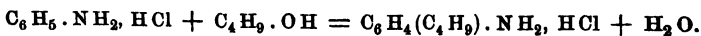


In analoger Weise erhält man aus Trimethylphenylammoniumjodid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}$, schliesslich jodwasserstoffsäures Mesidin, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{NH}_2, \text{HJ}$.

Salzsaures Diphenylamin zeigt diese Reaction nicht.

Die in den Kern tretenden Methylgruppen nehmen in diesem die Para- oder Ortho-, nicht aber die Metastellung zum Amid ein.

4a. Auf gleichem Princip beruht die Bildung von Amidoisobutylbenzol durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Isobutylalkohol auf 250° :



5. Bildung von Amidoverbindungen aus Nitrohalogenbenzolen oder o-Dinitrobenzolen siehe S. 334.

6. Durch Erhitzen der Kaliumsalze von Sulfonsäuren mit Natriumamid, Na NH_2 (B. 19, 902).

7. Durch Erhitzen von Chlorbenzol etc. mit Ammoniak können die aromatischen Amine nicht erhalten werden (s. S. 329).

Das Benzylamin aber und analoge constituirte Basen, welche die Amidogruppe in der Seitenkette enthalten, entstehen durchaus nach den zur Darstellung der Amine der Fettreihe gültigen Methoden, z. B. das Benzylamin durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Ammoniak (besser Acetamid); oder durch Reduction des Benzaldehyd-hydrazons u. s. f.

Entsprechendes gilt auch für secundäre und tertiäre Basen dieser Art.

Eigenschaften. Die primären Monamine sind theils flüssige, theils feste und schön krystallisirte Basen. Sie sind in reinem Zustande farblos, bräunen sich aber leicht an der Luft. Sie besitzen einen nicht unangenehmen, schwach basischen Geruch. In Wasser ist Anilin etwas löslich (1:31), die Homologen weniger.

Verhalten. 1. Mit Säuren bilden sie meist gut krystallisirende *Salze*, die gewöhnlich in Wasser leicht löslich sind. Mit sehr schwachen Säuren, z. B. Kohlensäure, vereinigen sie sich indess nicht und werden daher aus ihren Salzen durch Natriumcarbonat in freier Form abgeschieden. Oft wirkt auch Natriumacetat in gleicher Weise (wenn keine Acetate existiren). Mit manchen Metallsalzen entstehen Doppelverbindungen, besonders mit *Platinchlorid* [z. B. $2(\text{C}_6\text{H}_7\text{N}, \text{HCl}) + \text{PtCl}_4$] und mit Chlorgold; auch mit Zinnchlorür, Chlorzink u. s. f. Die Platindoppelsalze sind oft schwer löslich und daher zur Isolirung der Basen geeignet.

Ausserdem existiren sogenannte Additionssalze dieser Basen, z. B. Anilin-chlorzink, $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} + \text{Zn Cl}_2$.

2. Beim Erhitzen von Anilin mit Kalium (oder Natrium) wird Wasserstoff durch Metall ersetzt unter Bildung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHK}$ und $\frac{1}{2}\text{H}_5\text{NK}_2$. Diese Verbindungen („Anilinkalium“) geben mit Brombenzol Di- und Triphenylamin. Mit Wasser zersetzen sie sich sofort.

3. Verhalten gegen conc. Schwefelsäure, Salpetersäure und Ialogene s. S. 346 und 347.

(s. d.), bei Abwesenheit von Säure in Diazoamidoverbindungen (s. d.) übergeführt.

Die Diazoverbindungen gehen beim Kochen mit Wasser in Phenole über, so dass indirect NH_2 gegen OH austauschbar ist, wie dies bei den primären Aminen der Fettreihe direct der Fall ist. Durch Erwärmen der Amine mit Aethylnitrit in alkoholischer Lösung wird die Amidogruppe „eliminiert“, d. h. gegen Wasserstoff ersetzt.

9. Die Oxydationsproducte der primären Basen sind sehr mannigfaltig; je nach den Bedingungen entstehen Phenole, Chinone, Azoverbindungen, Anilinschwarz etc. Ein Gemisch von Anilin und Toluidin giebt Fuchsin (s. d.).

10. Die Basen, welche das Amid in der Seitenkette enthalten, haben im Gegensatz zu den rein aromatischen Aminen ganz den Charakter der Amine der Fettreihe. Sie sind also z. B. *nicht in Diazoverbindungen überführbar*.

B. Secundäre Monamine.

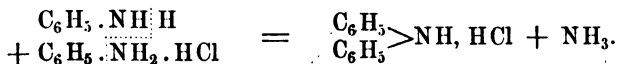
Man hat zu unterscheiden: „*rein aromatische*“, secundäre Monamine, wie Diphenylamin, von den „*gemischten*“ secundären Basen, welche einen aromatischen Rest und ein Radical der *Fettreihe* enthalten.

Bildungsweisen. 1. Gemischte secundäre Basen entstehen aus den primären durch Behandeln mit *Jodmethyl* etc. (*Hofmann*). S. S. 340.

Die Reaction bleibt gewöhnlich nicht bei der Einführung eines Alkoholradicals stehen, sondern führt gleich weiter zu tertiären Basen. Um letzteres zu vermeiden, kann man das Jodalkyl etc. auf die acetylrten primären Basen (resp. deren Natriumverbindungen, *Hepp*), z. B. auf Acetanilid, einwirken lassen:

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) + \text{CH}_3\text{J} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) + \text{HJ}$,
und die zunächst entstandene Acetylverbindung verseifen. Die secundären werden von den tertiären Basen durch Behandlung mit salpetriger Säure getrennt (s. u. Nitrosamine).

2. Rein aromatische secundäre Amine entstehen durch Erhitzen der *primären Basen* mit ihren *salzsauren Salzen*:



Auch „*unsymmetrische*“ Basen (mit zwei verschiedenen Radicalen) sind so dargestellt worden.

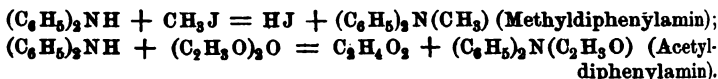
3. Ferner entsteht Diphenylamin durch Erhitzen von Phenol mit Anilinchlorzink (s. z. B. B. 17, 2639) und

4. durch Einwirkung von Brombenzol auf Anilinkalium (s. S. 339).

Verhalten. 1. Die gemischten secundären Basen haben ausgeprägt basische Eigenschaften, die rein aromatischen hingegen nicht (s. S. 337).

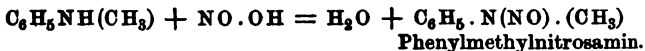
2. Abbau der gemischten Basen durch Salzsäure s. S. 338.

3. Der *Wasserstoff* der Imidgruppe ist noch durch ein *Alkohol*- oder *Säureradical* (auch gegen K oder Na) ersetzbar, z. B.:



4. Die secundären Basen geben weder Isonitril- noch Senfölsreaction (s. S. 121).

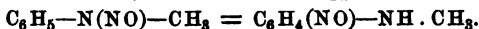
5. Mit *salpetriger Säure* entstehen die *Nitrosamine* (S. 122):



Diese Nitrosamine sind neutrale, in Wasser unlösliche Öle, welche beim Erhitzen mit Zinnchlorür wieder die secundären Basen zurückbilden und durch gelinde Reduktionsmittel Hydrazine (s. S. 124) liefern.

Sie dienen zur Reindarstellung der secundären Basen, da nur sie aus der sauren Lösung eines Gemisches primärer, secundärer und tertiärer Basen durch Natriumnitrit als (nicht basische) Öle ausgefällt werden.

Digerirt man die Nitrosamine mit alkoholischer Salzsäure, so entstehen Verwandte des Nitrosodimethylanilins, indem die Nitrosogruppe „in den Kern wandert“ (O. Fischer und Hepp, B. 19, 2991; 20, 1247):

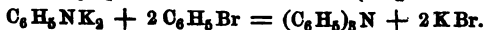


C. Tertiäre Monamine.

Dieselben sind wieder entweder rein aromatische oder gemischte (fett-aromatische) Basen.

Bildungsweisen. 1. Gemischte Basen entstehen durch *Alkylierung* der primären oder secundären Basen (s. S. 340). Statt mit Methylchlorid oder -jodid kann man diese Basen mit Methylalkohol und Salzsäure erhitzen.

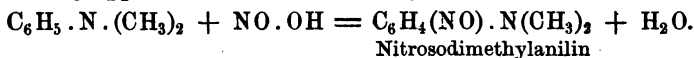
2. Triphenylamin (rein arom. Base) entsteht durch Einwirkung von Brombenzol, C_6H_5Br , auf Dikaliumanilin (vergl. S. 339):



Verhalten. 1. Die rein aromatischen tertiären Amine vermögen im Gegensatz zu den gemischten *keine Salze* zu bilden.

2. Mit Chloroform entstehen keine Isonitrile, mit Schwefelkohlenstoff keine Senföle, mit Säurechloriden keine Säurederivate; Jodmethyl bildet gleich quaternäre Verbindungen.

3. *Salpetrige Säure* wirkt auf die tertiären aromatischen Basen ein unter Bildung von *Nitrosoverbindungen*, welche die Nitrosogruppe an den Benzolkern gebunden enthalten:



(Unterschied von den tertiären Basen der Fettreihe.)

Solche Nitrosoverbindungen gehen (entgegen den Nitrosaminen, s. vor. S.) durch Reduction in Amidoverbindungen (Diamine, s. u.) über. — Ueber die Constitution dieser Nitrosobasen s. übrigens S. 348.

D. Die quaternären Basen

entsprechen vollkommen den quaternären Basen der Fettreihe. Das Trimethylphenylammoniumhydroxyd, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$, z. B. ist eine farblose, stark alkalische, bitter schmeckende Substanz, welche in der Hitze in Dimethylanilin und Methylalkohol zerfällt. Nicht alle tertiären Amine sind im Stande, Ammoniumverbindungen zu liefern.

E. Diamine, Triamine etc.

Bildung. 1. Durch *Reduction* der *Di-(Poly-)nitrokohlenwasserstoffe* oder der *Nitroamido-*verbindungen. So entstehen aus den Dinitrobenzolen die Phenylendiamine, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, siehe Tab. S. 336. Die o- und p-Diamine werden am besten aus den o- und p-Nitroamidoverbindungen (S. 346) gewonnen.

Analog entsteht Tetramidobenzol durch Reduction von zweifach nitrirtem m-Diamidobenzol.

2. Ferner kann man in ein Monamin [zumal ein secundäres oder tertiäres, wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N}(\text{CH}_3)_2$] eine neue Amidogruppe in p-Stellung einführen, indem man jenes zunächst durch Paarung mit salzs. *Diazobenzol* (s. d.) in einen *Azofarbstoff*, z. B. Benzol-azo-dimethylanilin, überführt, und diesen durch Reduction *spaltet* (siehe bei den Azoverbindungen).

In ganz analoger Weise sind auch Triamidoverbindungen darstellbar.

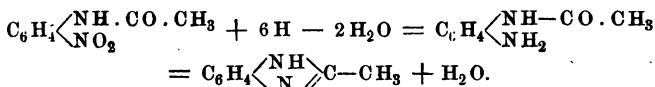
3. Darstellung von Diaminen aus *Nitrosoverbindungen tertiärer Amine*: siehe Amidodimethylanilin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$.

Verhalten. Die Diamine und Polyamine sind feste, in Tafeln oder Blättchen krystallisierende, unzersetzt destillierende Verbindungen. In Wasser sind sie, zumal in der Wärme, löslich. Sie sind farblos, bräunen sich indessen meistens schnell an der Luft. Ihre Unbeständigkeit wächst mit der Anzahl der vorhandenen Amidgruppen. Der leichten Oxydirbarkeit entsprechend, geben sie mit Eisenchlorid oft charakteristische Färbungen, so das o-Phenylendiamin eine dunkelrothe, das 1, 2, 3-Triamidobenzol eine violette, dann braune Farbe.

Die drei isomeren Arten von Diaminen unterscheiden sich wesentlich durch ihr Verhalten:

a) **Orthodiamine.** 1. In einer Lösung von o-Phenylendiamin giebt Eisenchlorid einen in gelbrothen Nadeln krystallisirenden Niederschlag.

2. Die Säurederivate der o-Verbindungen gehen durch innere Anhydridbildung in amidinartige Körper, sogenannte „*Anhydrobasen*“, über. So entsteht bei der Reduction von o-Nitroacetanilid mit Zinn und Salzsäure das „Phenyläthénylamidin“, ein Derivat des Aethenylamidins, $\text{CH}_3\text{—C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{N} \end{smallmatrix}$ (Ann. 209, 339):



Auch beim directen Erhitzen der o-Diamine mit Säuren entstehen derartige Verbindungen.

3. Zwischen *Aldehyden* und den salzsauren Diaminen tritt eine ähnliche Reaction ein, und es entstehen die sogenannten *Aldehydinbasen* (*Ladenburg*, B. 11, 590; 19, 2025) unter Freiwerden von Chlorwasserstoff. Analog liefert das Glyoxal Chinoxalin (s. d.), und manche Doppelketone reagiren analog. — Mit Sulfocyanwasserstoff entstehen Senföle (Ann. 221, 1).

4. *Salpetrige Säure* führt die o-Diamine in die sog. *Azimido*-verbindungen über, z. B. das o-Phenylendiamin in *Azimidobenzol*, = Amidoazophenylen, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{N}$ (B. 9, 219, 1524; 15, 1878, 2195; 19, 1757).

b) **Metadiamidobasen.** 1. Durch *salpetrige Säure* (selbst Spuren) entstehen gelbbraune *Farbstoffe* (siehe Bismarckbraun).

2. Mit *Diazobenzolchlorid* entstehen *Azofarbstoffe* (s. Chrysoidin).

3. Mit *Nitrosodimethylanilin*, oder beim Zusammenoxydiren mit Para-Diaminen entstehen *blaue*, beim darauf folgenden Kochen *rothe Farbstoffe* (s. Toluylenroth).

4. Mit CNSH bilden sich Phenylendiharnstoffe (A. 221, 1).

e) **Paradiamidoverbindungen.** 1. Beim Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht *Chinon*, $C_6H_4O_2$ (s. d.), resp. ein Homologes, am Geruch erkennbar.

2. Die p-Diamine, welche eine primäre Amidogruppe enthalten, geben in verdünnter saurer schwefelwasserstoffhaltiger Lösung mit Eisenchlorid *violette* resp. *blaue* schwefelhaltige *Farbstoffe* der Thiodiphenylamingruppe (S. 349).

3. Durch gemeinschaftliche Oxydation von Paradiaminen, welche eine Amidogruppe enthalten, mit einem Monamin entstehen Indamine (s. d.).

Anilin.

Anilin, Amidobenzol, Phenylamin, $C_6H_5 \cdot NH_2$ (s. S. 335).

Wurde zuerst beobachtet 1826 von *Unverdorben* bei der trockenen Destillation des Indigo („Krystallin“), dann von *Runge* 1834 im Steinkohlentheer („Kyanol“); wurde von *Fritzsche* 1841 durch Destillation von Indigo mit Kali („Anilin“), von *Zinin* 1842 durch Reduction von Nitrobenzol („Benzidam“) dargestellt und von *A. W. Hofmann* 1843 genau untersucht.

Vorkommen im Steinkohlentheer und im Knochenöl.

Darstellung. Fabrikmässig wird das Anilin (seit 1864) durch Reduction von Nitrobenzol mit Eisenspänen und wenig Salzsäure, und darauf folgende Destillation mit Wasserdämpfen dargestellt. — Es bildet eine farblose, ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von schwachem eigenthümlichem Geruch und brennendem Geschmack, die sich an der Luft bald gelb bis braun färbt und schliesslich verharzt. S.-P. 183^0 . Specif. Gew. (0^0) = 1,036. Löst sich in 31 Thln. Wasser. Brennt mit russender Flamme. Giftig. Wirkt nicht auf Lackmus. Ist in der Hitze stärker, in der Kälte schwächer als Ammoniak. Die Salze reagiren sauer. Ist ein gutes Lösungsmittel für manche sonst schwer lösliche Verbindungen (Indigo, Schwefel).

Das *Verhalten* des Anilins ist sehr sorgfältig untersucht worden. Oxydation in alkalischer Lösung (durch Permanganat z. B.) führt zu Azobenzol; mit Arsensäure entsteht besonders das Violanilin, $C_{18}H_{15}N_3$ (ein violetter Farbstoff), desgleichen unter dem oxydirenden Einfluss des Nitrobenzols. Eine Lösung von freiem Anilin wird durch Chlorkalklösung vorübergehend violett gefärbt (sehr empfindliche Reaction). Die Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch ein Körnchen Bichromat erst roth, dann blau. Kaliumbichromatlösung erzeugt in einer sauren Anilinsulfatlösung einen dunkelgrünen, dann schwarzen Niederschlag

(Anilinschwarz), dann tritt Bildung von Chinon (s. d.) ein. Ein Gemisch von Anilin und Toluidin ist oxydirbar zu Fuchsin, Mauvanilin etc.; ein Gemisch von Anilin und p-Diaminen zu Safraninen (s. d.).

Chlor (s. f. S.) liefert Trichloranilin, Jod Monojodanilin; chlor-saures Kali und Salzsäure Chloranil. Einwirkung von salpetriger Säure: siehe Diazoverbindungen; von Salpetersäure: siehe Nitranilin; von Schwefelsäure: siehe Sulfanilsäure. Erhitzen mit Glycerin und conc. Schwefelsäure bei Gegenwart von Nitrobenzol führt zum Chinolin. Kochen mit Schwefel bildet Thioanilin, $(C_6H_4 \cdot NH_2)_2S$; Erhitzen mit Harnstoff Diphenylharnstoff, $CO(NHC_6H_5)_2$, unter Austritt von Ammoniak. *Zu letzterer Reaction sind viele Analoga bekannt.*

Salze. Salzsaures Anilin, $C_6H_5 \cdot NH_2$, HCl: grosse weisse Tafeln, sich an der Luft leicht grünlichgrau färbend, unzersetzt destillierbar. — Anilinsulfat, $(C_6H_7N)_2$, H_2SO_4 : schöne weisse, in Wasser schwer lösliche Krystallblätter. — Salzsaures Anilin-Platinchlorid, $(C_6H_7N, HCl)_2$, $PtCl_4$: gelbe, in Wasser ziemlich leicht lösliche Blättchen.

Substitutionsproducte des Anilins.

Anilin wird durch Halogene weit leichter wie Benzol substituiert, so dass durch Chlor oder Brom in wässriger Lösung gleich drei Halogenatome eintreten; Jod bildet Monojodanilin. Zur Darstellung von Monochlor-(brom-)-anilin „schützt“ man das Anilin, indem man es in Form der Acetylverbindung (d. i. des Acetanilids) verwendet. Dies wird durch Chlor in wässriger Suspension hauptsächlich in p-Chlor-acetanilid übergeführt, durch dessen Verseifung man leicht p-Chloranilin erhält (weisse Krystalle, Sm.-P. 71°, S.-P. 231°). Die o- und m-Verbindungen (beide flüssig) stellt man indirect dar z. B. durch Reduction von o- oder m-Chlor-(Brom-)-nitrobenzol.

In den Monochlor-(brom-)-anilinen ist der *basische* Charakter durch den Eintritt des Halogens *abgeschwächt*, am meisten in den o-Verbindungen. Das (α)-Trichloranilin, $C_6H_2Cl_3(NH_2)$ (Krystalle, unzersetzt flüchtig), verbindet sich mit Säuren nicht mehr. — o- und p-Chloranilin können nur noch zwei Atome Chlor aufnehmen unter Bildung des Trichloranilins: $NH_2 : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 6$; m-Chloranilin aber kann auch in Tetra- und Pentachloranilin übergeführt werden.

Die Bromaniline verhalten sich durchweg ähnlich.

Nitraniline.

Anilin wird von conc. Salpetersäure gleichfalls weit *energischer* angegriffen wie Benzol. Zur Bildung der Mononitroproducte muss man das Anilin (wie oben) „schützen“, was durch Verwendung seiner Acetylverbindung, oder durch Nitriren bei

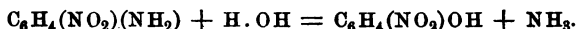
Gegenwart von viel concentrirter Schwefelsäure erreicht wird. In letzterem Falle entstehen alle drei Nitraniline, überwiegend die m-Verbindung. Beim Nitriren von Acetanilid entstehen o- und überwiegend p-Nitracetanilid, $C_6H_4(NO_2)(NH.C_2H_3O)$, welche leicht durch Kali oder Salzsäure verseift werden.

Auch entstehen o- und p-Nitranilin beim Erhitzen des o- und p-Chlor- oder Bromnitrobenzols, oder der Aether der entsprechenden o- und p-Nitrophenole, $C_6H_4(NO_2)(O.C_2H_5)$, oder dieser Nitrophenole selbst (B. 19, 1749) mit Ammoniak auf 180° . o-Nitranilin wird auch dargestellt durch Nitriren der Acetylsulfanilsäure (B. 18, 294).

Die Nitraniline werden ferner aus den entsprechenden Dinisrobenzolen durch partielle Reduction erhalten (z. B. durch Schwefelammonium).

Die drei Nitraniline (s. Tab. S. 336) bilden gelbe, in Alkohol leicht, in Wasser sehr wenig lösliche Nadeln oder Prismen. Die o- und m-Verbindung sind mit Wasserdämpfen flüchtig, das p-Nitranilin nicht. Durch Reduction gehen sie in die Phenylendiamine über.

o- und p-Nitranilin geben beim Kochen mit Alkalien Nitrophenole:



Auch Di- und Trinitranilin sind bekannt; letzteres, das **Pikramid**, $C_6H_2(NO_2)_3(NH_2)$ (gelbe Nadeln, Sm.-P. 188°), verhält sich wie ein Amid der Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, indem es in letztere sehr leicht durch verseifende Mittel übergeht. Vergl. S. 316.

Sulfosäuren des Anilins siehe bei „Sulfosäuren“.

Alkylirte Aniline.

Methylanilin, $C_6H_5NH.(CH_3)$ (*Hofmann*), wird aus dem technischen Methylanilin (aus salzsaurem Anilin + Methylalkohol) durch Vermittelung seines Nitrosamins (s. u.) oder auch nach S. 341 gewonnen (s. B. 10, 327, 588). Ist etwas leichter wie Wasser, und riecht anilinähnlich, aber etwas stärker und aromatischer.

Sein Sulfat ist nicht krystallisirbar und ätherlöslich. Chlorkalklösung färbt es violett, dann braun. Uebergang in p-Toluidin: S. 338.

Das **Methylanilinnitrosamin**, $C_6H_5.N(NO)(CH_3)$, ist ein gelbes, aromatisch riechendes, nicht für sich, aber mit Wasserdämpfen destillirbares Oel ohne basische Eigenschaften. Es zeigt die „*Liebermann'sche (Nitroso-) Reaction*“, indem es, wenn man es mit Phenol und Schwefelsäure erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und mit Kalilauge übersättigt, eine intensiv blaue Färbung giebt. Diese

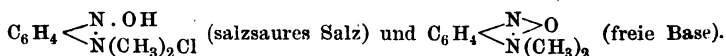
Reaction ist allen Nitrosaminen und vielen anderen Nitrosoverbindungen eigenthümlich (siehe B. 15, 1529).

Dimethylanilin, $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$ (*Hofmann*), ist ein scharf basisch riechendes, in der Kälte erstarrendes Oel. Seine Salze sind nicht krystallisirbar. Es verbindet sich mit Jodmethyl schon in der Kälte zu $N(C_6H_5)(CH_3)_3J$, welches durch Destillation wieder in die Componenten zerfällt. Zugehörige Ammoniumbase: s. S. 343. Chlorkalk färbt das Dimethylanilin nur schwach gelblich. — Ein Wasserstoffatom [das zu $N(CH_3)_2$ in p-Stellung befindliche] ist in ihm leicht beweglich, z. B. durch salpetrige Säure gegen eine Nitrosogruppe austauschbar (s. S. 343); daher tritt das Dimethylanilin mit Säurechloriden, Aldehyd etc. vielfach zu complicirteren Substanzen zusammen, so mit Carbo-nylchlorid, $COCl_2$, zu Tetramethyldiamidobenzophenon (s. d.) resp. zu Methylviolett (s. d.), mit Benzaldehyd zu Leukomalachitgrün (s. d.) u. s. f. Gelinde Oxydationsmittel (z. B. Chloranil) führen es in Methylviolett über.

p-Nitrosodimethylanilin, $C_6H_4(NO) \cdot N(CH_3)_2$ (Constit. s. u.), bildet schöne grüne Blättchen oder Tafeln vom Sm.-P. 85° ; sein salzsaures Salz gelbe Nadeln. Dient zur Darstellung von Farbstoffen (Methylenblau, Indophenol, Gallocyanin etc.). Wird durch Kaliumpermanganat, oder Ferridcyankalium zu **p-Nitrodimethylanilin**, $C_6H_4(NO_2) \cdot N(CH_3)_2$ (Sm.-P. 162°) oxydirt (welches man auch direct neben der m-Verbindung durch Nitriren von Dimethylanilin gewinnt), durch nas-cirenden Wasserstoff in das zu den p-Diaminen (S. 352) gehörende Amidodimethylanilin, $C_6H_4(NH_2) \cdot N(CH_3)_2$, verwandelt. Kochen mit Natron führt es in Nitrosophenol und Dimethylamin über.

Verwandt sind: **p-Nitrosoanilin**, $C_6H_4(NO)(NH_2)$ (Constit. s. u.) blaue Nadeln, welches durch Einwirkung von Ammoniumacetat auf Nitrosophenol entsteht (B. 20, 2471), und **p-Nitrosomonomethylanilin**, $C_6H_4(NO)(NH \cdot CH_3)$ (Constit. s. u.), grüne Blätter oder stahlblaue Prismen, welches durch Einwirkung alkoholischer Salzsäure aus Methylanilinnitrosamin durch Umlagerung sich bildet (s. S. 342).

Das Nitrosophenol ist ein Chinonderivat, $C_6H_4 < \overset{O}{N} \cdot OH$; daher enthält Nitrosodimethylanilin wahrscheinlich keine Nitroso-, sondern eine Isonitrosogruppe, entsprechend den Formeln (B. 20, 532, 1569):



Entsprechendes gilt für Nitroso-anilin und -methylanilin.

Di- und Triphenylamin.

Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$ (*Hofmann*), bildet angenehm blumenartig riechende weisse Blätter von brennendem aromatischem Geschmack; es ist in Wasser kaum, in Alkohol, Aether und Ligroin leicht löslich. Das salzsaure Salz, $C_{12}H_{11}N, HCl$ (s. S. 337), ein weisses Krystallmehl, bläut sich an der Luft. Eine Lösung von Diphenylamin in concentrirter Schwefelsäure wird durch Spuren von Salpetersäure intensiv blau gefärbt (sehr empfindliche Reaction auf Salpetersäure). Bildet beim Erhitzen mit Ameisensäure und Chlorzink Acridin (s. d.). Diente zur Darstellung von Diphenylaminblau und von Aurantia (s. u.).

Das **Diphenylnitrosamin**, $(C_6H_5)_2N \cdot NO$, mittelst Aethylnitrit gewonnen, bildet diamantglänzende, gelbliche Tafeln. Das **o-Dinitrodiphenylamin**, $(C_6H_4 \cdot NO_2)_2NH$, bildet rothe Nadeln, die analoge **p**-Verbindung gelbe Prismen. Das **Hexanitrodiphenylamin**, $C_{12}H_5(NO_2)_6N$, bildet gelbe Prismen und hat die Eigenschaften einer schwachen Säure (acidificirender Einfluss der Nitrogruppen auf den Imidwasserstoff); sein Ammoniaksalz ist ein gelber Farbstoff, der früher unter dem Namen *Aurantia* verwendet wurde. Ueber **Amido-** (und **Oxy-**) **verbindungen des Diphenylamins** (Tab. S. 336) und daraus derivirende Farbstoffe siehe auch bei Safranin.

Durch Methylierung des Diphenylamins entsteht das (flüssige) **Methyldiphenylamin**, $(C_6H_5)_2N \cdot CH_3$.

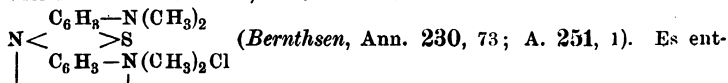
Thiodiphenylamin, $C_{12}H_9NS$, $= NH < \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{smallmatrix} > S$. Entsteht durch Erhitzen von Diphenylamin mit Schwefel. Gelbliche Blätter. Sm.-P. 180^0 . Unzersetzt destillirbar.

Triphenylamin, $N(C_6H_5)_3$, bildet grosse Tafeln. Siehe S. 337.

Farbstoffderivate des Diphenylamins.

a. Methylenblaugruppe. Das Thiodiphenylamin — das in seiner Constitution an Anthracen, Acridin und Phenazin (s. d.) erinnert — geht durch den Eintritt von NH_2 , $N(CH_3)_2$, OH etc. in *Leukoverbindungen* (s. Rosanilin) von *Farbstoffen* über. So ist das

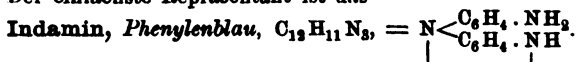
Diamidothiodiphenylamin, **Leukothionin**, $C_{12}H_7NS(NH_2)_2$, die Leukoverbindung des um zwei Wasserstoffatome ärmeren **Thionins**, $C_{12}H_9N_3S$, dessen salzsaures Salz das **Lauth'sche Violett** bildet, und das **Methylenblau** (*Caro* 1876), ein zumal für Baumwolle sehr werthvoller blauer Farbstoff, hat als salzsaures Salz die Constitution



steht u. a. durch Einwirkung von Eisenchlorid auf Amidodimethylanilin plus Schwefelwasserstoff.

b. Indamine und Indophenole. Als *Indamine* bezeichnet man nach *Nietzki* grüne bis blaue Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Amine, z. B. Dimethylanilin, oder durch Zusammenoxydiren von p-Diaminen mit (Mon-) Aminen in der Kälte entstehen.

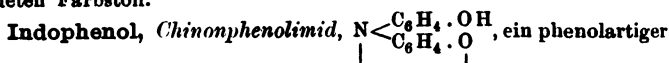
Der einfachste Repräsentant ist das



Es entsteht durch Oxydation eines Gemisches von Anilin und p-Phenylendiamin, und geht durch Reduction in p-Diamidodiphenylamin, $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_2$ (S. 336), über. Analog wird das „Dimethylphenylengrün“, *Tetramethylindaminchlorid*, $C_{16}H_{19}N_3$, aus p-Amidodimethylanilin und Dimethylanilin dargestellt, und giebt bei der Reduction Tetramethyl-p-diamidodiphenylamin, $\text{NH}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (S. 336). — Die Indamine sind unbeständige, als Zwischenglieder bei der Safraninfabrikation wichtige Verbindungen.

Auch sauerstoffhaltige Verbindungen („Indophenole“, *Witt*) leiten sich [durch Austausch von NH_2 resp. $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ gegen OH (Erwärmen mit Alkali)] hiervon ab, z. B. das *Phenolblau* (*Indoanilin*), $N \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \end{array}$, welches durch Oxydation von Amidodimethylanilin

mit Phenol entsteht. Sein mittelst Naphtol (s. d.) dargestelltes Analogon, das α -Naphtolblau, bildet einen blauen, technisch verwendeten Farbstoff.



(s. S. 368), in Alkohol roth, in Alkali blau löslicher Farbstoff, entsteht u. a. durch Oxydation von p-Amidophenol mit Phenol. Seine Leukoverbindung ist das p-Dioxydiphenylamin, $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2$, welches die Eigenschaften des Diphenylamins und eines Phenols in sich vereinigt. (B. 16, 2843; 18, 2912.)

Säurederivate des Anilins, Anilide.

Acetanilid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$. Am bequemsten durch mehrtägiges Sieden von Anilin mit Eisessig darstellbar.

Schöne weisse Prismen, vom Sm.-P. 115^0 und S.-P. 304^0 , in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Leicht verseifbar (s. S. 340). Findet als Fiebermittel, „*Antifebrin*“, Verwendung. Sein Imidwasserstoffatom ist gegen Natrium ersetzbar unter Bildung des krystallinischen *Natriumacetanilids* (s. S. 184), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{Na}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$, das von Wasser wieder zersetzt wird.

Durch Erhitzen mit Phosphorpentasulfid entsteht

Thioacetanilid, $\text{CH}_3\text{—CS.NHC}_6\text{H}_5$ (analog Acetothiamid, S. 187); urch Erhitzen mit Chlorzink der Farbstoff Flavanilin (s. d.).

In fast allen Verbindungen der Fettreihe, welche Ammoniakabkömmlinge von Alkoholen oder Säuren oder Alkoholsäuren sind und noch unersetzten Ammoniakwasserstoff enthalten, kann man letzteren (meist indirect, z. Th. oder ganz (gegen Phenyl ersetzen. Dadurch entsteht eine ausnehmend grosse Zahl phenylirter (auch tolylirter, xylilrter etc.) Verbindungen, z. B.:

Phenylglycocoll, $\text{CH}_2\text{—NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, aus Chloressigsäure und $\text{CO}\cdot\text{OH}$

Anilin;

Phenylimidobuttersäure, $\text{CH}_3\text{—C}(\text{NC}_6\text{H}_5)\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$, aus Anilin und Acetessigsäure(ester);

Carbanilid, $\text{CO}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$, aus Phosgen und Anilin (s. a. S. 269);

Phenylcyanat, $\text{CO:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, aus Phosgen und salzsaurem Anilin (eine scharf riechende, zu Thränen reizende, den Cyansäureäthern ganz analoge Flüssigkeit);

Phenylsenföl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N:CS}$ (S.-P. 222°), von Senfölcharakter;

Diphenylsulfoharnstoff, $\text{CS}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$, aus Anilin durch Erwärmen mit Schwefelkohlenstoff darstellbar (glänzende Blätter; Sm.-P. 154°; wird durch Kochen mit concentrirter Salzsäure in Phenylsenföl und Triphenylguanidin gespalten);

Mono-, Tri- und Tetraphenylsulfoharnstoff; phenylirte Guanidine u. s. f. Siehe auch Tab. S. 336.

Homologe des Anilins (siehe Tab. S. 336).

1. Die drei **Toluidine**, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)$, entstehen durch Reduction der drei Nitrotoluole (S. 334). **p-Toluidin** (*Muspratt* und *Hofmann* 1845) ist fest, **o-Toluidin** flüssig. Dieselben sind auch im Steinkohlentheeröl vorhanden.

Das rohe technische Nitrotoluol giebt bei der Reduction ein Gemisch von o- und p- neben wenig m-Toluidin; die ersteren sind z. B. auf Grund der relativen Schwerlöslichkeit des p-Toluidinoxalats von einander zu trennen (s. a. z. B. B. 16, 908).

Das **m-Toluidin** (flüssig) lässt sich aus m-Nitrotoluol oder m-Nitrobenzaldehyd darstellen (s. z. B. B. 15, 2009).

Die Siedepunkte der drei isomeren Toluidine sind fast identisch (198 bis 200°); hingegen sind die Schmelzpunkte der Acetylverbindungen sehr verschieden (o-: 107°, p-: 147°, m-: 65°), und letztere dadurch für die Charakterisirung der Toluidine von Wichtigkeit.

o-Toluidin wird durch Chlorkalklösung violett, durch Eisenchlorid blau gefärbt, nicht aber das p-Toluidin. Ueberführung durch Oxydation in Fuchsin s. d. — Schützt man bei der Oxydation die Amidogruppe durch Einführung von Acetyl, so kann man das Methyl zu Carboxyl oxydiren und so zu *Amidobenzoessäure* gelangen, während

die Amidoverbindungen durch Kaliumpermanganat in Azoverbindungen (s. u.) übergeführt werden.

Verbindungen, wie **Methyl-** und **Dimethyl-p-Toluidin**, **Acetotoluid**, $C_6H_4(CH_3) \cdot NH(C_2H_5O)$, **Ditolyamin**, $\{C_6H_4(CH_3)\}_2NH$, **Phenyltolylamin**, $NH(C_6H_5)(C_6H_4 \cdot CH_3)$, **Nitrotoluidine**, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(NH_2)$, etc. sind in grosser Zahl dargestellt, und den entsprechenden Phenylverbindungen durchaus ähnlich.

2. **Benzylamin**, $C_6H_5-CH_2 \cdot NH_2$, das alkoholische Amin des Benzylalkohols, ist isomer den Toluidinen. Farblose, basische, unzersetzt siedende Flüssigkeit. Entsteht am besten durch Erhitzen von Benzylchlorid, $C_6H_5-CH_2Cl$, mit Acetamid, $NH_2(C_2H_5O)$, zunächst als Acetylverbindung, $C_6H_5-CH_2 \cdot NH(C_2H_5O)$. Sein *Verhalten* (s. S. 341) ist durchaus *analog* dem des *Methylamins*, als dessen Phenylabkömmling es zu betrachten ist.

3. **Xylidine**, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH_2$, können der Theorie nach in sechs isomeren Modificationen existiren, welche alle bekannt sind. Das **Amido-o-xylol**, $(CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1 : 2 : 4)$, ist fest (Sm.-P. 49^0), die fünf anderen sind flüssig. Die Siedepunkte liegen zwischen 212 und 226^0 . Das technische Xylidin enthält fünf dieser Verbindungen, darunter wesentlich **m-Xylidin**, $(CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1 : 3 : 4)$, S.-P. 212^0 , und **Paraxylidin** ($1 : 4 : 2$); es dient zur Darstellung von Azofarbstoffen.

4. **Amidotrimethylbenzole**, $C_6H_2(CH_3)_3NH_2$. Durch Erhitzen von salzsaurem Xylidin mit Methylalkohol auf etwa 300^0 entsteht salzsaures Amidotrimethylbenzol. Man hat so dargestellt das ψ -(**Pseudo**-)**Cumidin** (*Amidopseudocumol*, $CH_3 : CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 5$, Sm.-P. 62^0 , S.-P. 235^0) und das **Mesidin** (*Amidomesitylen*, Constitution $1 : 3 : 5 : 2$; fl.; S.-P. 230^0). Das ψ -Cumidin dient gleichfalls zur Darstellung von Azofarbstoffen.

Isomer mit den obigen Basen sind **Amidoäthylbenzol**, $C_6H_4 \cdot (NH_2) \cdot (C_2H_5)$, und **Amidopropylbenzol**, $C_6H_4(NH_2)(C_3H_7)$.

5. Ferner kennt man z. B. **Amidoisobutylbenzol**, $C_6H_4(C_4H_9)(NH_2)$; **Tetramethylamidobenzole**, $C_6H(CH_3)_4 \cdot NH_2$ (*Amidodurool*, *Prehnidin*); **m-Isocymidin**, $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)NH_2$, und **Pentamethylamidobenzol**, $C_6(CH_3)_5 \cdot NH_2$.

Diamine und Polyamine (s. a. S. 343).

1. Unter den **Phenylendiaminen**, $C_6H_4(NH_2)_2$ (s. Tab. S. 336), ist die **Meta**-verbindung (*Zinin* 1844) am leichtesten — durch Reduktion von m-Dinitrobenzol — zugänglich. Tafeln. Geht durch salpetrige Säure in Bismarckbraun über; schon höchst geringe Mengen von salpetriger Säure können an der mit dem Diamin eintretenden Gelbfärbung erkannt werden (s. B. 14, 1015). Das **Para-Phenylendiamin** (*Hofmann* 1863; Blätter, salzsaures Salz: weisse Tafeln) giebt mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid in saurer Lösung den violetten schwefelhaltigen Farbstoff Thionin (s. S. 349). Sein unsymmetrisches Dimethyl-

derivat, das **p-Amidodimethylanilin**, $C_6H_4(NH_2)[N(CH_3)_2]$, nach S. 345 und auch durch Reduction des Azofarbstoffs Helianthin (S. 361) darstellbar (B. 16, 2235), bildet mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid das Methylenblau (empfindliche Reaction auf Schwefelwasserstoff). Das **Ortho-Phenylendiamin** (Griess 1861) wird durch Erhitzen mit Brenzcatechin in Hydrophenazin (s. d.) übergeführt.

2. Das **o-p-Toluyldiamin**, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$ (1 : 2 : 4), ist als m-Diamin leicht durch Reduction des gewöhnlichen Dinitrotoluols (S. 334) darstellbar. Dient zur Darstellung von Toluylenroth etc. Das **m-p-Toluyldiamin**, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$ (1 : 3 : 4), ist das am leichtesten zugängliche o-Diamin (aus Acet-p-toluid durch Nitriren, Verseifung und Reduction).

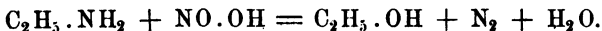
3. Homolog sind die **Xylendiamine**, $C_6H_2(CH_3)_2(NH_2)_2$.

4. **Tetramidobenzole**, $C_6H_2(NH_2)_4$, siehe S. 343; B. 20, 328; 22, 1648, und **Pentamidobenzol**, $C_6H(NH_2)_5$, siehe B. 21, 1541, 1706, sind sehr unbeständige, durch Oxydation leicht veränderliche Verbindungen.

XXI. Diazo- und Azo-Verbindungen; Hydrazine.

A. Diazoverbindungen.

Zwischen den primären Amidverbindungen der Benzolreihe und jenen der Fettreihe zeigt sich ein charakteristischer Unterschied im Verhalten gegen salpetrige Säure. Die letzteren werden durch salpetrige Säure in Alkohole übergeführt, ohne dass ein Zwischenproduct entstehe (s. S. 122):



Die aromatischen Amine können zwar eine analoge Umwandlung (s. a. S. 354) erleiden, aber es entstehen wohl charakterisirte Zwischenproducte, die sogenannten Diazoverbindungen, welche von besonderer wissenschaftlicher wie technischer Bedeutung sind. Dieselben sind von P. Griess (1860) entdeckt und genauer untersucht worden (Ann. 121, 257; 137, 39); ihre Constitution ist durch Kekulé aufgeklärt worden.

Bildung. Leitet man in einen Brei von salpetersaurem Anilin und verdünnter Salpetersäure Salpetrigsäuregas ein, so löst sich das Anilinsalz auf und es entsteht eine Flüssigkeit, aus welcher durch Alkohol und Aether schöne, lange, weisse Nadeln von salpetersaurem Diazobenzol, $(C_6H_5N_2).NO_3$, gefällt werden. Dieselben sind an trockener Luft ziemlich beständig,

354 XXI. Diazo- und Azoverbindungen; Hydrazine.

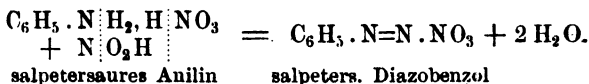
an feuchter Luft zersetzen sie sich leicht, und sind ausgezeichnet durch ihre Fähigkeit, beim Erhitzen oder durch Stoss aufs Heftigste zu explodiren. Die zugehörige Base, das Diazobenzol (S. 357), scheint die Formel $(C_6H_5 \cdot N_2) \cdot OH$ zu besitzen (so wie dem Salz KNO_3 die Base KOH entspricht).

In ähnlicher Weise entstehen aus salzsaurem, schwefelsaurem etc. Anilin bei Gegenwart freier Säure andere Salze des Diazobenzols, z. B. salzsaures Diazobenzol, $C_6H_5N_2 \cdot Cl$, schwefelsaures Diazobenzol, $(C_6H_5N_2) \cdot SO_4H$. Auch $PtCl_4$ -, $AuCl_3$ - etc. Doppelsalze existiren. Die Homologen des Anilins, ferner manche Diamine zeigen ein gleiches Verhalten; z. B. giebt das p-Toluidin salzsaures (etc.) Diazotoluol, $C_6H_4(CH_3)N_2 \cdot Cl$ etc.

Die Diazoverbindungen werden meist wegen ihrer Unbeständigkeit und Explodirbarkeit nicht in fester Form isolirt, sondern nur in Lösung dargestellt.

Man löst z. B. ein Mol. Anilin in zwei oder mehr Mol. Salzsäure und lässt unter Eiskühlung langsam die berechnete Menge Natriumnitritlösung hinzufliessen. Die Flüssigkeit muss klar bleiben, und es darf keine nennenswerthe Stickstoffentwicklung eintreten. Einen etwaigen Ueberschuss von salpetriger Säure kann man durch Durchblasen von Luft entfernen. Man behandelt auch wohl die Amido-Verbindung, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, mit salpetriger Säure.

Die Bildung der Diazoverbindungen erfolgt nach folgender Gleichung:

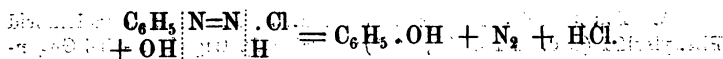


Man nennt die Ueberführung von Amido- in Diazo-Verbindungen „Diazotiren“.

Die Constitution der Diazoverbindungen [z. B. $C_6H_5-N=N-Cl$ (salzsaures Diazobenzol)] ergibt sich: 1. aus ihrer Fähigkeit, durch Reduction in Hydrazine (s. u.) überzugehen; 2. aus der Bildung von Azofarbstoffen (s. u.) bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf viele Amine und Phenole.

Das Diazobenzol, $C_6H_5-N=N \cdot OH$, scheint auch öfters mit seiner hypothetischen „Pseudoform“ (vergl. S. 263), $C_6H_5-NH-NO$, in Reaction zu treten (Caro, Ost).

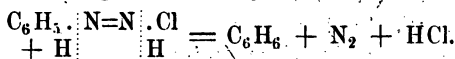
Verhalten. 1. Gegen Wasser. Eine (schwefelsaure) Lösung eines Diazosalzes scheidet beim Erwärmen allen Stickstoff gasförmig aus, und es entsteht ein Phenol (S. 369), z. B.:



Diese sehr allgemein anwendbare Reaction gestattet also, *Amid gegen Hydroxyl auszutauschen*.

Der Begriff des „Diazotirens“ schliesst diese wie die folgenden Reactionen auch wohl mit ein.

2. Gegen *Alkohol*. Werden Diazoverbindungen in fester Form (oder in concentrirter Schwefelsäure gelöst) mit absolutem Alkohol zum Sieden erhitzt, so wird die Diazogruppe meist durch Wasserstoff ersetzt. Der Alkohol giebt hierbei zwei Atome Wasserstoff ab und geht in Aldehyd über:

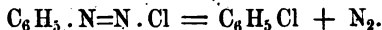


Auf diese Weise ist man im Stande, eine Diazogruppe, somit eine *Amidogruppe*, aus einem *Benzolderivat zu eliminiren*.

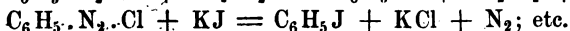
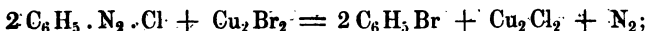
In mehreren Fällen tritt statt dieser Reaction ein Austausch der Diazogruppe gegen den Alkoholrest $\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ein unter Bildung von Aethyläthern von Phenolen; z. B. entstehen aus gechlorten Toluindinen statt Chlortoluolen gechlorte Kresoläthyläther (B. 17, 2703; 21, 978).

2^a. In analoger Weise wirkt *Zinnchlorür* in alkalischer Lösung, während es unter anderen Bedingungen Hydrazine (S. 362) bildet. Desgleichen kann man Amid durch Wasserstoff ersetzen, indem man aus einer Amidoverbindung zunächst ein Hydrazin darstellt und dieses mit Kupfersulfat zersetzt (Baeyer, B. 18, 89).

3. Beim Erwärmen einer Diazoverbindung mit einer concentrirten Lösung von *Kupferchlorür* in Salzsäure tritt Austausch der Diazogruppe gegen Chlor ein (Sandmeyer, B. 17, 1633) (desgleichen bei der Destillation des Platindoppelsalzes der Diazoverbindung mit Soda, zuweilen auch schon beim Behandeln der Diazoverbindung mit rauchender Salzsäure):



4. Erwärmen mit *Kupferbromür* führt analog in eine Brom-Verbindung (Sandmeyer, B. 18, 1492), Behandlung mit Jodwasserstoff (Jodkalium) in eine Jodverbindung über; Anwendung von Cyankupfer gestattet einen Austausch der Amidogruppe gegen Cyan (B. 17, 2650):



Austausch von Amid gegen Brom ist ferner möglich durch Köchen der Diazoperbromide (s. Diazobenzolperbromid) mit absolutem Alkohol.

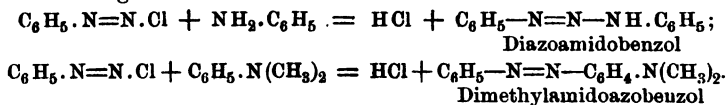
356 XXI. Diazo- und Azoverbindungen; Hydrazine.

5. Durch Schwefelwasserstoff entsteht aus Diazobenzolchlorid Phenylsulfid (s. d. und B. 15, 1683); durch salpetrige Säure bei Gegenwart von Kupferoxydul Nitrobenzol (s. S. 333).

Die Reactionen 1. bis 4., welche man unter dem Namen **Griess'sche Reaction** zusammenfasst, sind ein ausserordentlich wichtiges Mittel zum Austausch von Nitro- resp. Amidogruppen gegen OH, H, Cl, Br, J und CN, und im Laboratorium von *vielfachster Anwendung*.

Nr. 3. und 4. führen z. Th. auch den Namen „*Sandmeyer'sche Reaction*“.

6. Lässt man eine Diazo Verbindung auf ein *primäres* oder *secundäres Amin* (oder salpetrige Säure auf dies Amin ohne Gegenwart von Säure) einwirken, so entstehen Diazoamidoverbindungen (S. 357), welche leicht in Amidoazoverbindungen (S. 360) übergehen. Durch Einwirkung der Diazoverbindungen auf *tertiäre Amine* entstehen diese Amidoazoverbindungen direct:



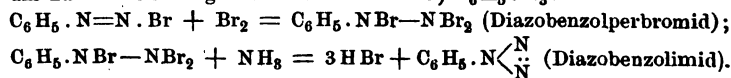
Auch mit den *m-Diaminen*, sowie mit *Phenolen* tritt analoge Reaction ein, in letzterem Falle entstehen Oxyazoverbindungen (siehe S. 360). Die bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf *m-Phenylendiamin* oder *β -Naphthol* (s. d.) eintretende Bildung von orangerothem Farbstoff ist eine sehr empfindliche Reaction auf erstere. Diazoamidoverbindungen zeigen dieselbe erst nach Einwirkung von Essigsäure.

Die *Salze der Diazoverbindungen* sind farblose, oft gut krystallisirende Verbindungen, die sich an der Luft und beim Aufbewahren häufig unter heftiger Explosion zersetzen. Sie sind in Wasser meist leicht, in Alkohol wenig, in Aether nicht löslich.

Diazobenzolnitrat, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N} \cdot (\text{NO}_3)$ (s. S. 353). Lange Nadeln.

Diazobenzolsulfat, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot (\text{SO}_4\text{H})_2$, ist eine syrupförmige, krystallinisch erstarrende Masse (Prismen). Explodirt bei 160° .

Diazobenzolperbromid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N} \cdot \text{Br} \cdot \text{Br}_2$, entsteht aus Diazosalzen durch Zusatz von Bromwasserstoff und Bromwasser als dunkelbraunes, krystallinisch erstarrendes Oel. Gelbe Blättchen. Enthält zwei Atome Brom nur locker gebunden. Mit Ammoniak setzt es sich um zu dem ölförmigen **Diazobenzolimid**, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_3$:



Durch concentrirte Kalilauge entsteht aus Diazobenzolnitrat **Diazobenzolkalium**, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}(\text{OK})$, weisse perlmutterglänzende, leicht in Wasser und Alkohol lösliche, leicht zersetzliche Blättchen,

aus deren wässriger Lösung man durch Metallsalze andere Metallverbindungen, z. B. *Diazobenzolsilber*, darstellen kann. Durch Essigsäure wird aus dem Kaliumsalz das freie *Diazobenzol*, $C_6H_5.N=N.OH$, als schweres, sehr schnell sich zersetzendes Oel gefällt.

B. Diazoamidoverbindungen.

Die Diazoamidoverbindungen sind (z. Th. schwach) gelb gefärbte, krystallisierte, luftbeständige Verbindungen, die sich nicht mit Säuren verbinden.

Bildung s. S. 356.

Verhalten. 1. Die Diazoamidoverbindungen sind in ihrem Verhalten den *Diazoverbindungen* ganz *ähnlich*, indem sie meist zunächst in ihre Componenten, Diazobenzol(salz) und Amin, gespalten werden, welches erstere dann in Reaction tritt.

Das Diazoamidobenzol liefert z. B. beim Kochen mit *Wasser* oder Salzsäure unter Stickstoff-Entwicklung Phenol (und Anilin); mit Bromwasserstoff giebt es Brombenzol und Anilin.

2. Durch erneute Einwirkung von *salpetriger Säure* in saurer Lösung werden sie völlig in Diazoverbindungen übergeführt, z. B.: $C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + NO_2H + 2HCl = 2C_6H_5.N_2.Cl + 2H_2O$.

3. Sie *lagern* sich meist leicht in die isomeren *Amidoazoverbindungen* um (*Kekulé*).

Diese Umlagerung tritt besonders leicht bei Gegenwart von etwas salzsaurer Aminbase ein. Man erklärt sie durch Einwirkung der letzteren auf die Diazoamidoverbindung nach folgender Reaction:

$C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_2 + C_6H_5.NH_2$, bei welcher das Anilin (Amin) stets regeneriert wird, so dass eine geringe Menge desselben zur Umsetzung ausreicht. *Der Stickstoff desamins nimmt hierbei der Azogruppe ($-N=N-$) gegenüber die Parastellung ein.*

Diese Umwandlung tritt bei den Diazoamidoverbindungen des Anilins, sowie des o- und m-Toluidins sehr leicht ein, während sie bei der p-Verbindung schwieriger vor sich geht [die p-Stellung ist beim p-Toluidin bereits durch CH_3 besetzt, so dass hier eine andere (die Ortho-)Stellung eingenommen werden muss]. Weiteres s. S. 361.

4. Der Imidwasserstoff der Diazoamidoverbindungen ist gegen Silber etc. ersetzbar.

Constitution: Vergl. u. A. B. 19, 3239; 20, 3004; 21, 548, 1016, 2557.

Diazoamidobenzol, $C_6H_5-N=N-NHC_6H_5$ (*Griess*).

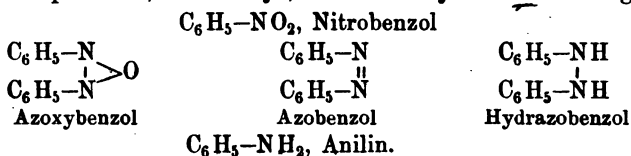
Darstellung durch Zusatz von Natriumnitrit (1 Mol.) zu der Lösung von Anilin (2 Mol.) in Salzsäure (3 Mol.) und Versetzen mit Natriumacetat (B. 17, 641).

358 XXI. Diazo- und Azoverbindungen; Hydrazine.

Hellgelbe glänzende Blättchen oder Prismen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzöl. Sm.-P. 98°. Weit beständiger als Diazobenzolchlorid etc.

C. Azoverbindungen.

Während die Reduction der Nitroverbindungen in saurer Lösung zu den aromatischen Aminen führt, entstehen bei Anwendung alkalischer Reductionsmittel (Natriumamalgam, Zinkstaub und Natronlauge — auch Kali und Alkohol —) meist Zwischenproducte, die Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen:



Die wichtigsten unter diesen sind die Azoverbindungen.

1. Azoxyverbindungen.

Die Azoxyverbindungen sind meist gelbe bis rothe, krystallisirte Substanzen neutraler Reaction, welche durch Einwirkung von alkoholischem Kali oder zumal Kaliummethylat (B. 15, 865) aus den Nitroverbindungen resultiren. Manche sind auch durch Oxydation von Azoverbindungen erhalten worden. Bei der Reduction gehen sie sehr leicht in Azoverbindungen etc. über.

Azoxybenzol (Zinin) bildet blassgelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 36°. Wird durch concentrirte Schwefelsäure in das isomere p-Oxyazobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{--N=N--C}_6\text{H}_4\text{OH}$, umgewandelt.

2. Hydrazoverbindungen.

Die Hydrazoverbindungen sind farblose, krystallisirte Verbindungen von neutraler Reaction, welche wie die Azoxyverbindungen nicht unzersetzt flüchtig sind; so zerfällt Hydrazobenzol beim Erhitzen in Azobenzol und Anilin. Sie entstehen durch Reduction von Azoverbindungen mit Schwefelammonium oder Zinkstaub. Durch Oxydationsmittel (Eisenchlorid) gehen sie sehr leicht in Azoverbindungen über, langsam schon an der Luft. Stärkere Reductionsmittel, z. B. Natriumamalgam, verwandeln sie in Amidoverbindungen.

Starke Säuren bewirken *Umlagerung* in isomere Abkömmlinge des Diphenyls (s. d.); so entsteht aus Hydrazobenzol durch Salzsäure salzsaures Benzidin (s. d.);



Diese Umlagerung tritt aber nicht, oder nur schwer ein, wenn der zu der Imidgruppe in Parastellung befindliche Wasserstoff durch andere Gruppen ersetzt ist.

Hydrazobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—NH—C}_6\text{H}_5$ (*Hofmann*), bildet farblose Blättchen, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Sm.-P. 131°. Riecht campherartig. Die Imidwasserstoffe sind durch Acetyl- oder Nitrosogruppen ersetzbar.

3. Azoverbindungen.

Die Azoverbindungen sind rothe oder gelbrothe, krystallisirte, indifferente Substanzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich; einzelne (z. B. Azobenzol) unzersetzt destillirbar. Oxydationsmittel bilden Azoxy-, Reductionsmittel Hydrazo- resp. Amidverbindungen. Chlor und Brom substituiren.

Auch sogenannte *gemischte* Azoverbindungen, welche ein Benzol- und ein Alkoholradical der Fettreihe enthalten, sind bekannt, z. B. das *Azophenyläthyl*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N=N—C}_2\text{H}_5$ (hellgelbes Oel).

Bildungsweisen. 1. Aus *Nitro-* oder *Azoxyverbindungen* durch gelinde Reduction, z. B. durch Natriumamalgam, durch alkalische Zinnoxidullösung (B. 18, 2912) etc.

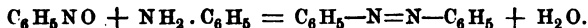
2. Beim Destilliren von Azoxybenzol mit Eisenfeile.

3. Aus Hydrazobenzol durch Oxydation.

4. Aus *Amidverbindungen* durch Oxydation, z. B. mit Kaliumpermanganat (neben Azoxyverbindungen):



Azobenzol entsteht aus Nitrosobenzol und essigsaurem Anilin:



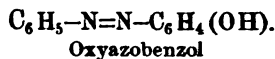
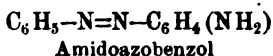
Verhalten. Durch Reduction in saurer Lösung entstehen die Amine, durch schwächere Reduction die Hydrazoverbindungen oder statt deren Benzidin oder Verwandte desselben.

Azobenzol (*Mitscherlich* 1834), $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N=N—C}_6\text{H}_5$, bildet rothe grosse Tafeln vom Sm.-P. 68° und S.-P. 293°.

Azotoluole, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{—N=N—C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$, sind bekannt.

4. Amidoazo- und Oxyazoverbindungen.

In das Azobenzol etc. können Amidogruppen oder Hydroxyle eintreten, wodurch Amido- und Oxyazobenzole entstehen, z. B.:



Die ersteren sind gleichzeitig Basen und Azoverbindungen, die letzteren sind Azokörper und gleichzeitig Phenole.

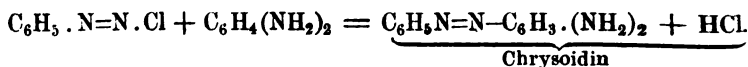
Bildung. 1. Amidoazobenzol bildet sich aus Azobenzol durch *Nitrirung*, und *Reduction* des entstandenen Mononitroazobenzols.

2. Oxyazobenzol entsteht aus Azoxybenzol durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure (s. S. 358).

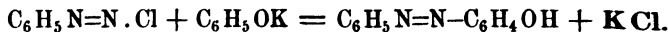
3. Amidoazoverbindungen entstehen durch *Umlagerung* der Diazoamidoverbindungen nach S. 357, also indirect durch Einwirkung von Diazobenzol etc. auf primäre oder secundäre Amine.

4. Entsprechende Amidoazoverbindungen, deren Amidwasserstoff substituiert ist, entstehen direct durch Einwirkung von *Diazoverbindungen* auf („Paarung“, „Combination“ mit) *tertiäre(n) Amine(n)* (s. S. 356).

Mit *m-Diaminen* geben die Diazoverbindungen *Diamidoazobenzole*:



Analog entstehen Oxyazoverbindungen durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf *Phenole*:



Besonders mit Resorcin (s. d.) und Phenolen der Naphthalinreihe (s. d.) treten solche Reactionen sehr leicht ein.

Die Amido- und Oxyazoverbindungen sind gelbe bis rothe oder braune, krystallisirende Verbindungen, in Alkohol ziemlich löslich, in Wasser meist unlöslich. Sie haben Farbstoffcharakter (Azofarbstoffe); durch den Eintritt der salzbildenden Gruppen NH_2 etc. oder OH ist der chromogene Charakter (S. 30) des Azobenzols entwickelt worden. So färben die schwach sauren Lösungen von Amidoazobenzol Wolle und Seide schön gelb

(„*Anilingelb*“), und das *Chrysoidin* ist ein orangerother Farbstoff. Hierhin gehört auch das Bismarckbraun, s. u.

Statt dieser Körper werden als *Farbstoffe* meistens ihre *Sulfosäuren* (s. S. 366) *verwendet*. S. u. „*Echtgelb*“.

Man bezeichnet die Farbstoffe, je nach ihrer Ableitung vom Amido- oder Oxyazobenzol, als *Chrysoidine* oder *Tropäoline*.

Von besonderer Wichtigkeit sind diejenigen Azofarbstoffe, welche im Molecül einen Rest des Naphthalins enthalten (s. d.).

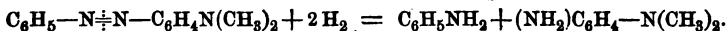
Im Amidoazobenzol ist die Amidogruppe nach wie vor diazotirbar. Die entstandene Diazoverbindung vermag nun wie salzsaures Diazobenzol wieder mit Aminen oder Phenolen Azoverbindungen zu geben, welche man *Dis-azo*-(Tetrazo-) *verbindungen* nennt (B. 15, 25), z. B. $C_6H_5-N=N-C_6H_4-N=N-C_6H_4(OH)$ (B. 9, 628). Viele Azofarben (Biebricher Scharlach, Croceïn-Scharlach etc.) sind Abkömmlinge solcher Disazoverbindungen.

Auch *Tris-azoverbindungen* existiren (B. 16, 2028).

Bei der Bildung derartiger Azofarbstoffe tritt die Azogruppe, wenn möglich, stets in die *Parastellung* zum Amid oder Hydroxyl. Ist diese besetzt, so wird die Orthostellung eingenommen.

Dies ergibt sich aus der Untersuchung der bei der Reduction entstehenden Spaltungsproducte (s. u.).

Durch Zinn und Salzsäure, wie durch Schwefelammonium werden die Azofarbstoffe an der Stelle der doppelten Bindung gespalten, so dass zwei Amidoverbindungen entstehen:



Durch Untersuchung der Spaltungsproducte lässt sich daher die chemische Natur eines zu untersuchenden Azofarbstoffs oft leicht ermitteln. — Auf dieser Reaction beruht auch die S. 343 erwähnte Methode zur Einführung neuer Amidogruppen in Amine (und Phenole).

Amidoazobenzol, *Anilingelb*, $C_6H_5-N=N-C_6H_4.NH_2$ (1863). Schöne gelbe Blättchen oder Nadeln. Das salzsaure Salz, in Lösung roth, bildet dunkelviolette Nadeln.

Amidoazobenzolmonosulfosäure (s. S. 366), durch Sulfuriren des Amidoazobenzols dargestellt, ist fleischfarben, die Salze gelb. Die Disulfosäure bildet violettschimmernde Nadeln (Salze gelb). Das Gemisch ist das „*Echtgelb*“ des Handels.

Dimethylamidoazobenzol, $C_6H_5-N_2-C_6H_4.N(CH_3)_2$. Goldgelbe Blättchen. Salzsaures Salz: violette Nadeln. Seine **Monosulfosäure**, *Methylorange*, *Orange III*, $C_6H_4(SO_3H)-N_2-C_6H_4.N(CH_3)_2$, *Helianthin*, dient als empfindlicher Indicator bei der alkalimetrischen Titrirung an Stelle von Lackmus, da die gelbe Lösung des Farb-

362 XXI. Diazo- und Azoverbindungen; Hydrazine.

stoffs durch Spuren von Säure roth gefärbt wird; gegen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff ist er unempfindlich (s. B. 18, 3290). Durch Reduction entsteht Amidodimethylanilin (S. 353) und Sulfanilsäure.

Diamidoazobenzol, $C_6H_5-N=N-C_6H_3(NH_2)_2$ (Caro, Witt, 1875; s. S. 360), bildet als salzsaures Salz, „*Chrysoidin*“, grosse treppenförmig aufgebaute Octäeder.

Triamidoazobenzol, *Bismarckbraun*, *Phenylenbraun*, *Vesuvium*, $C_6H_4(NH_2)-N=N-C_6H_3(NH_2)_2$ (Caro, Griess, 1866), entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf m-Phenylendiamin, indem die Hälfte des letzteren halbseitig diazotirt wird zu $C_6H_4(NH_2)-N=N.Cl$ und dann auf die andere Hälfte des Diamins nach S. 360 einwirkt. — Braungelbe, in heissem Wasser leicht lösliche Krystalle. Das Chlorhydrat ist ein braunes Pulver.

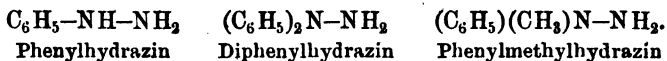
Das **Amidoazotoluol** aus Diazo-p-amidotoluol hat die Constitution $C_6H_4(CH_3)-N=N-C_6H_3(CH_3)(NH_2)$ (B. 17, 77). Orangerothe Nadeln. Die alkoholische Lösung wird durch Salzsäure grün.

Oxyazobenzol, $C_6H_5-N=N-C_6H_4(OH)$ (Griess 1866), entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Diazobenzol auf Phenol wie durch moleculare Umlagerung von Azoxybenzol (s. S. 358). Ziegelrothe, rhombische Prismen. Gelbrother Farbstoff.

Dioxyazobenzolsulfosäure, $C_6H_4(SO_3H)-N=N-C_6H_3(OH)_2$, aus Diazobenzolsulfosäure und Resorcin, bildet als Natriumsalz das *Chrysoin* oder *Tropäolin O*.

D. Hydrazine.

Die Hydrazine der Benzolreihe (*E. Fischer*) entsprechen völlig jenen der Fettreihe (s. S. 124):



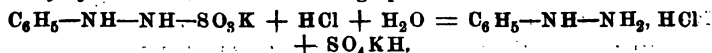
(Durch Eintritt von Phenyl in das zweite Amid des Phenylhydrazins resultirt das Hydrazobenzol.)

Das **Phenylhydrazin**, $C_6H_5-NH-NH_2$, bildet eine farblose Krystallmasse, welche bei 23° schmilzt zu einem farblosen, sich leicht durch Oxydation bräunenden Oel, und bei 233° unzersetzt siedet. Bildet ein in Salzsäure schwer lösliches salzsaures Salz, $C_6H_5N_2H_3.HCl$ (Blättchen). Wie alle Hydrazine ist es ausgezeichnet durch starke Reductionsfähigkeit; es reducirt *Feh-*

ling'sche Lösung schon in der Kälte; es ist leicht durch Oxydation zerstörbar, aber gegen Reductionsmittel beständig. Gelinde Oxydation des Sulfats mittelst Quecksilberoxyd führt es in Diazobenzolsulfat über. Umgekehrt wird das Phenylhydrazin dargestellt a) durch Reduction des salzsauren Diazobenzols mit der berechneten Menge Zinnchlorür und Salzsäure (*V. Meyer und Lecco*, B. 16, 2976):



b) durch Reduction des diazobenzolschwefligsauren Kalis, $\text{C}_6\text{H}_5\text{--N:N.SO}_3\text{K}$ (aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$ und K_2SO_3), mit Zinkstaub und Essigsäure zu phenylhydrazinschwefligsaurem Kali, $\text{C}_6\text{H}_5\text{--NH--NH.SO}_3\text{K}$, das dann durch Erhitzen mit Salzsäure in Phenylhydrazin und Schwefelsäure gespalten wird:



Im Phenylhydrazin ist das Imidwasserstoffatom mittelst Halogenalkyl durch Alkyl ersetzbar; durch weiteres Halogenalkyl entstehen sogleich Ammoniumverbindungen. Durch Säureradicalc können ein oder zwei Wasserstoffatome ersetzt werden.

Die Base ist ein sehr wichtiges und empfindliches Reagens auf Aldehyde und Ketone, mit welchen sie unter Wasseraustritt die Hydrazone bildet (s. S. 141 u. 148; B. 17, 572). Letztere sind meist krystallisirt und eignen sich daher zur Erkennung von Aldehyden und Ketonen. Durch Reduction gehen sie Amine (B. 19, 1924). Mit Diketonen etc. giebt Phenylhydrazin Osazone (S. 221), desgleichen mit Zuckerarten. Mit Acetessigester entsteht Phenylmethylpyrazolon und daraus durch Methylierung Antipyrin (S. 300). Es reagirt auch mit Lactonen (B. 19, 1706).

Lävulinsäurehydrazon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N}_2\text{H=C}\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix}\text{CH}_2\text{--CO.OH}$, bildet farblose Krystalle vom Sm.-P. 108°; es geht leicht in ein Anhydrid über, welches unter dem Namen *Antithermin* als Fiebermittel vorgeschlagen ist.

Nicht zu verwechseln mit den Hydrazonen sind die Hydrazide, welche den Säureamiden, Aniliden etc. entsprechen.

Phenylhydrazinsulfosäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})\text{--NH--NH}_2$ (B. 18, 2193), entsteht aus Sulfanilsäure (s. d.) und bildet weisse Blättchen. Sie dient zur Darstellung von Tartrazin (S. 245).

Diphenylhydrazin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N--NH}_2$. Oelige, unzersetzt siedende Base, wie das Phenylhydrazin sich leicht oxydirend, reducirt aber *Fehling'sche* Lösung erst beim Erwärmen. Entsteht aus Diphenylnitrosamin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N--NO}$, durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure.

XXII. Aromatische Sulfosäuren.

Die aromatischen Sulfosäuren (s. S. 112) entsprechen in ihren Eigenschaften vielfach den Sulfosäuren der Fettreihe.

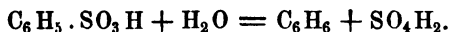
Benzolsulfosäure, $C_6H_5 \cdot SO_3H$ (*Mitscherlich* 1834). Entsteht durch Erwärmen des Benzols mit concentrirter Schwefelsäure, „Sulfurirung“, „Sulfonirung“, „Sulfiren“ (s. S. 305):



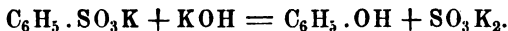
Sie wird von der überschüssigen Schwefelsäure durch Baryum- oder Bleicarbonat auf Grund der Wasserlöslichkeit ihres Baryum- oder Bleisalzes getrennt (analog der Aethylschwefelsäure).

Kleine, an der Luft zerfliessliche, in Alkohol leicht lösliche Tafeln (+ $1\frac{1}{2} H_2O$). Das *Baryumsalz* bildet perlmutterglänzende Blättchen.

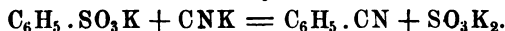
Verhalten. 1. Die Benzolsulfosäure ist sehr beständig, insbesondere wird sie analog der Aethylsulfosäure beim Kochen mit Alkalien oder Säuren nicht zerlegt. Hingegen wird sie durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150^0 oder durch Wasserdampf bei höherer Temperatur (s. S. 322) gespalten in Benzol und Schwefelsäure:



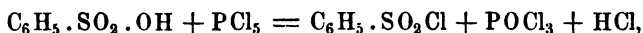
2. Durch Schmelzen mit Alkali entsteht Phenol:



3. Bei der Destillation mit Cyankalium bildet sie Benzonitril:

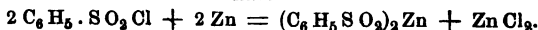


4. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht das zugehörige Chlorid, **Benzolsulfochlorid**:



ein in Wasser unlösliches, unter 0^0 erstarrendes Oel, welches als Säurechlorid durch heisses Wasser rückwärts zersetzt wird und durch Umsetzung mit Ammoniak in das **Benzolsulfamid**, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH_2$, übergeht. Letzteres bildet perlmutterglänzende Blättchen, ist sublimirbar und entspricht in seinen Eigenschaften den anderen Amiden.

5. Durch Behandeln von Benzolsulfochlorid mit Zinkstaub entsteht **benzolsulfinsaures Zink**:



Die Benzolsulfinsäure bildet grosse glänzende, in heissem Wasser leicht, auch in Alkohol und Aether lösliche Prismen. Sie hat reducirende Eigenschaften, und wird durch nascirenden Wasserstoff in Thiophenol übergeführt: $C_6H_5 \cdot SO_2H + 4H = C_6H_5 \cdot SH + 2H_2O$.

Durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Benzol entsteht das Sulfon, $(C_6H_5)_2SO_2$, **Sulfobenzid**, welches man auch durch Oxydation des Phenylsulfids, $(C_6H_5)_2S$ (s. d.), erhält. In Wasser schwer, in Alkohol leichter lösliche, unzersetzt destillirende Tafeln. Es ist ganz analog dem Diäthylsulfon. Auch gemischte Sulfone sind bekannt, z. B. Phenyläthylsulfon, $(C_6H_5)(C_2H_5)SO_2$.

Mit den Sulfonen isomer sind die (leicht zersetzlichen) Ester der Benzolsulfinsäure, z. B.: $C_6H_5 \cdot SO_2(C_2H_5)$.

In die Benzolsulfosäure können substituierend Chlor, Brom, Nitro- und Amidogruppen eintreten.

Die Nitrobenzolsulfosäuren, $C_6H_4(NO_2) \cdot SO_3H$, vorwiegend die Meta-Verbindung, entstehen sowohl beim Nitriren von Benzolsulfosäure wie beim Sulfuriren von Nitrobenzol. Geben durch Reduction

Amidobenzolsulfosäuren, $C_6H_4(NH_2)(SO_3H)$. Die Parasäure, **Sulfanilsäure** genannt, wird auch durch Erhitzen von Anilin mit rauchender Schwefelsäure, oder von schwefelsaurem Anilin auf 180° bis 200° gewonnen (*Gerhardt* 1845). Sie bildet in Wasser ziemlich schwer lösliche, rhombische, verwitternde Tafeln ($+ H_2O$).

Verbindet sich mit Basen (z. B. zu sulfanilsaurem Natron, $C_6H_4NH_2SO_3Na + 2H_2O$, grosse Tafeln), aber nicht mit Säuren. Die Constitution der Sulfanilsäure dürfte der Formel $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} NH_2 \\ SO_3 \end{smallmatrix} \right\rangle$ (inneres Salz) entsprechen. Die Metasäure, auch **Metanilsäure** genannt, findet wie Sulfanilsäure zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung. Feine Nadeln oder Prismen.

Diazobenzolsulfosäure, $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} N=N \\ SO_3 \end{smallmatrix} \right\rangle$ (Anhydrid von $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} N=N \cdot OH \\ SO_3H \end{smallmatrix} \right\rangle$), wird durch Eingiessen eines Gemisches von sulfanilsaurem Natron und Natriumnitrit in verdünnte Schwefelsäure erhalten. Weisse, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Zeigt alle Reactionen der Diazoverbindungen und ist zur Darstellung von Azofarbstoffen von grosser Wichtigkeit (S. 360).

Benzoldisulfosäuren, $C_6H_4(SO_3H)_2$ (vorwiegend Meta-), und **-trisulfosäure**, $C_6H_3(SO_3H)_3$, entstehen durch stärkere Sulfurirung des Benzols. Erstere existiren wieder in drei isomeren Modificationen. Beim Destilliren mit Cyankalium geben sie die Verbindungen $C_6H_4(CN)_2$ (Nitrile der Phtalsäuren). Beim Schmelzen mit Kalihydrat geht die m-Disulfosäure in Resorcin [m -Dioxybenzol, $C_6H_4(OH)_2$] über.

Fast alle *Homologen* des Benzols (nicht Hexamethylbenzol) sind in gleicher Weise wie das Benzol im Stande, Sulfosäuren zu bilden. Aus Toluol entstehen die **Toluolsulfosäuren**, $C_6H_4(CH_3)(SO_3H)$, welche als *Bilderivate* in drei verschiedenen Modificationen existiren. Von diesen entsteht direct hauptsächlich die *p*-Toluolsulfosäure, deren Kalksalz schön krystallisirt.

Die Sulfosäuren der drei Xylole,

Xyloisulfosäuren, $C_6H_3(OH)_2(SO_3H)$, dienen zur Trennung dieser Isomeren (s. S. 326).

Die Sulfosäuren der höheren Benzolhomologen werden häufig wegen der Krystallisationsfähigkeit ihrer Salze oder Sulfamide zur Erkennung und Trennung jener Kohlenwasserstoffe benutzt.

Als Beispiel der Mannigfaltigkeit darstellbarer aromatischer Sulfosäuren sei erwähnt die **o-Brom-m-nitro-p-Toluolsulfosäure**, $C_6H_2(CH_3)Br(NO_2)(SO_3H)$.

Wie man schon aus diesem Beispiel sieht, kann man selbst von den complicirtesten aromatischen Verbindungen Sulfosäuren gewinnen. Man ist dadurch im Stande, auch **Farbstoffe**, deren technische Verwendung durch Unlöslichkeit in Wasser etc. erschwert wird, löslich und somit zur Verwendung geeignet zu machen. Die sulfurirten Farbstoffe stehen freilich meist den ursprünglichen Farbstoffen an Farbkraft und häufig auch an Lichtechtheit (Indigo) nach.

Sulfosäuren von Azofarbstoffen s. auch S. 361.

XXIII. Phenole.

Uebersicht über die wichtigsten Phenole.

Einwerthige	Zweiwerthige	Dreiwerthige
$C_6H_5.OH$ <i>Phenol</i> [42] (181)	$C_6H_4(OH)_2$ Dioxybenzole	$C_6H_3(OH)_3$ Trioxybenzole
$C_6H_4(CH_3).OH$ <i>Kresole</i>	o = Brenzcatechin [104] (245)	v = <i>Pyrogallol</i> [115] (210)
o-: m-: p-: [31] (188) [3] (201) [36] (199)	m = <i>Resorcin</i> [118] (280)	a = Oxyhydrochinon
$C_6H_3(CH_3)_2.OH$ Xylenole, z. B. [74] (211)	p = <i>Hydrochinon</i> [169] [$C_6H_4O_2$] <i>Chinon</i>]	s = <i>Phloroglucin</i> (217)
C_9 <i>p</i> -Cumenole	$C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ 1, 3, 5 = <i>Orcin</i> [107] (288)	$C_6H_2(CH_3)(OH)_3$ <i>Methylpyrogallol</i>
C_{10} <i>Durenole</i>	1, 3, 4 = Homobrenzcatechin	Vierwerthige
$C_6H_3(CH_3)(C_3H_7).OH$ <i>Thymol</i> [51] (222)	C_8 <i>Xylorcin</i> etc.	$C_6H_2(OH)_4$ <i>Tetraoxybenzol</i>
<i>Carvacrol</i> [0] (237)	C_9 <i>Mesorcin</i>	Sechswerthige
C_{11} <i>Pentamethylphenol</i>		$C_6(OH)_6$ <i>Hexaoxybenzol</i>

Phenole sind sauerstoffhaltige Abkömmlinge des Benzols, welche in ihrem chemischen Charakter zwischen Alkoholen und Säuren in der Mitte stehen. Sie leiten sich in gleicher Weise von den Benzolkohlenwasserstoffen ab, wie die Alkohole der Fettreihe von den Paraffinen, also durch Eintritt von Hydroxyl an Stelle von Wasserstoff (des Benzolkerns, s. u.).

Die Phenole sind flüssige oder feste, oft durch einen charakteristischen Geruch (Carbolsäure, Thymol) ausgezeichnete, meist unzersetzt destillirende Verbindungen, welche sich in Wasser theils leicht, theils schwer lösen, und in Alkohol und Aether meist sehr leicht löslich sind. Viele von ihnen wirken antiseptisch (so Phenol, Kreosol, Resorcin).

Verhalten. 1. Die Phenole verhalten sich den *Alkoholen* ähnlich wegen ihrer Fähigkeit, Aether, z. B. Anisol, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$, verseifbare Ester, z. B. Phenylschwefelsäure, $C_6H_5 \cdot O \cdot SO_3H$, Thioverbindungen etc. zu bilden.

Sie können mit den *tertiären* Alkoholen verglichen werden, da sie durch Oxydation nicht nach Art der primären oder secundären Alkohole Säuren oder Ketone mit gleich vielen Kohlenstoffatomen im Molecül bilden können.

Entgegen den Alkoholen sind die Phenole gegen Oxydationsmittel sehr beständig, werden durch Halogen oder Salpetersäure nicht oxydirt, sondern substituiert, gehen nicht durch Wasserabspaltung in Kohlenwasserstoffe über u. s. w.

2. Die Phenole haben den Charakter schwacher *Säuren* (hierin zeigt sich der negative Charakter des Phenyls, C_6H_5). Sie bilden mit den Alkalien etc. Salze, welche grossentheils leicht in Wasser löslich sind und den Alkoholaten entsprechen, aber weit beständiger sind. So lösen sich die Phenole in Alkalien zu Salzen auf. Letztere werden aber durch Kohlensäure gewöhnlich wieder zersetzt. Der Säurecharakter der Phenole wird durch hinzutretende negative Gruppen (zumal NO_2) beträchtlich erhöht (siehe Pikrinsäure).

3. Die Phenole sind echte *Benzolderivate*. Sie vermögen *alle jene Arten* von *Derivaten* zu liefern, welche als Benzolderivate seither besprochen wurden, also gechlorte, bromirte, nitrirte, amidirte, diazotirte und sulfurirte Phenole. Charakteristisch ist die Leichtigkeit, mit welcher Chlor, Brom, Salpetersäure etc. einwirken.

So wirken Chlor und Brom schon in sehr verdünnter wässriger Lösung substituierend, und die Nitrophenole entstehen schon durch verdünnte Salpetersäure, während concentrirte Säure gleich Di- und Trinitroverbindungen bildet.

Vorkommen. Manche Phenole finden sich im Pflanzen- und Thierreich (s. d. einzelnen Verbindungen).

Constitution. Im Phenol, $C_6H_5.OH$, in den Dioxy- und Trioxybenzolen etc. mit sechs Kohlenstoffatomen ist das Hydroxyl an den Benzolkern gebunden. Dass dies auch bei den *Homologen* dieser Verbindungen der Fall ist, ergibt sich: a) aus ihren völlig analogen Reactionen; b) aus ihrem Verhalten bei der Oxydation; die hierbei durch Ueberführung der Seitenketten in Carboxyl entstehenden Producte sind Oxysäuren, d. h. enthalten noch das Hydroxyl.

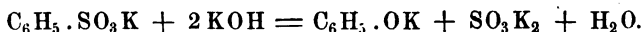
Theoretisch ist auch ein Eintritt des Hydroxyls in die Seitenkette der Benzolhomologen möglich; aber alsdann resultiren nicht Phenole, sondern wirkliche aromatische Alkohole (s. S. 383).

A. Einwerthige Phenole.

Bildungsweisen. 1. Manche Phenole entstehen durch trockene Destillation complicirter Kohlenstoffverbindungen, zumal auch von Holz und Steinkohlen. Sie sind daher im *Holztheer* (z. B. dem Buchenholzkreosot), sowie im *Steinkohlentheer* enthalten. Letzterer enthält besonders Phenol mit seinen Homologen, Kresol etc., ersterer enthält unter anderem Methyläther mehrwerthiger Phenole, z. B. Gujacol, $C_6H_4.(OH)(O.CH_3)$, und das homologe Kreosol (S. 378).

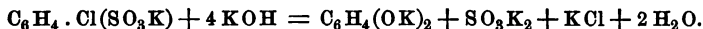
Man scheidet die Phenole aus den Steinkohlentheerölen etc. durch Schütteln mit Kalilauge, worin sie sich lösen, ab, versetzt die Lösung mit Säure und reinigt die gefällten Phenole durch fractionirte Destillation.

2. Die Phenole entstehen beim Schmelzen der *Sulfosäuren* mit Kali- oder Natronhydrat, neben schwefligsaurem Salz (*Kekulé, Wurtz, Dusart*, 1867):

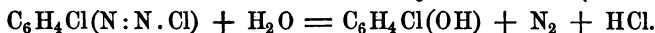


Man schmilzt im Laboratorium in Silberschalen, in der Technik in eisernen Kesseln etc. Die *gechlorten Sulfosäuren* und die *gechlorten*

Phenole können bei der Kalischmelze auch das Halogen gegen Hydroxyl austauschen:

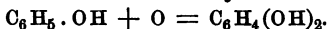


3. *Durch Kochen der Diazoverbindungen mit Wasser* (s. S. 354):

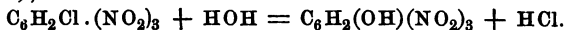


Man arbeitet in verdünnter (schwefelsaurer) Lösung.

4. Phenol entsteht aus Benzol durch Ozon oder Wasserstoffhyperoxyd, auch durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Chloraluminium. In analoger Weise kann man aus Phenol durch Schmelzen mit Kali Di- und selbst Trioxybenzol darstellen:

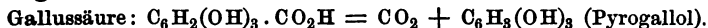


5. Aus *Chlor-* (Brom- oder Jod-) *benzol* sind die Phenole nicht analog wie die Alkohole aus Chlor-, Brom- oder Jodalkyl darstellbar; das Halogen ist an den Benzolkern zu fest gebunden. Wenn hingegen gleichzeitig Nitrogruppen zugegen sind, so kann ein derartiger Austausch beim Erhitzen mit Kalilauge oder Natronlauge eintreten (s. S. 316); Trinitrochlorbenzol setzt sich schon mit Wasser um:



6. In analoger Weise ist in *Amidoverbindungen* die Amidogruppe, falls gleichzeitig Nitrogruppen zugegen sind, beim Kochen mit Alkalien gegen Hydroxyl ersetzbar; z. B. geben o- und p- (nicht m-) Dinitroanilin Dinitrophenol: eine Umsetzung, die der Verseifung der Amide entspricht. Siehe S. 316.

7. Phenole entstehen bei der trockenen Destillation der Salze der aromatischen Oxysäuren (s. d.) mit Kalk, oder bei derjenigen ihrer Silbersalze, z. B.:



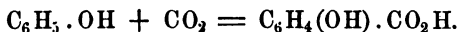
8. Homologe des Phenols entstehen beim Erhitzen von Phenol mit Alkoholen und Chlorzink, z. B. Aethyl-, Butylphenol (B. 14, 1845; 15, 150).

9. Bei der Fäulniss des Eiweisses entstehen Phenole, zumal p-Kresol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{OH}$.

Verhalten. 1. Alkoholcharakter der Phenole, 2. Säurecharakter, und 3. Substituierbarkeit derselben s. o. und S. 372 ff. Bromwasser fällt selbst sehr verdünnte wässrige Lösungen von Phenol unter Bildung von Tribromphenol. 4. Manche Phenole werden durch *Eisenchlorid* in neutraler Lösung charakteristisch gefärbt: Phenol und Resorcin violett, Brenzcatechin grün, Orcin blauviolett; Pyrogallol wird durch Eisenoxydsalz-haltigen Eisenvitriol blau, durch Eisenchlorid roth gefärbt. Desgleichen geben zuweilen Chlorkalk oder Jod Färbungen.

5. Die Phenole geben beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure und etwas Natriumnitrit intensiv gefärbte Lösungen, die beim Uebersättigen mit Kali blau werden (*Liebermann'sche Reaction*, s. S. 347).

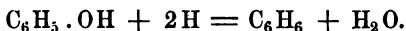
6. Die Natrium- und Kaliumsalze der Phenole reagiren mit Kohlensäure (*Kolbe*) oder Phosgen unter Bildung von aromatischen Oxyssäuren (s. Salicylsäure):



Oxyssäuren entstehen auch durch Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff und Natronlauge (B. 9, 1285); ihre Aldehyde aus Phenol durch Einwirkung von Chloroform und Natronlauge (B. 9, 824).

7. Mit Diazoverbindungen treten die Phenole zu Azofarbstoffen zusammen (S. 360); desgleichen geben sie beim Erhitzen mit Benzotrichlorid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl}_3$, gelbrothe Farbstoffe (s. Aurine), und mit Phtalsäure die Phtaleine (s. d.).

8. Beim Erhitzen mit Zinkstaub gehen sie in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe über (*Baeyer*):



9. Beim Erhitzen mit Chlorzink (Chlorcalcium) und Ammoniak wird OH gegen NH_2 ersetzt (s. S. 338 und B. 19, 2901).

10. Erhitzen mit Pentachlorphosphor führt (unvollkommen) in chlorirte Kohlenwasserstoffe (s. S. 330), Erhitzen mit Phosphorpentasulfid in Thiophenole über (s. S. 372).

11. Spaltung der Phenole durch Chlor: s. S. 319.

Phenol.

Phenol, Carbolsäure, Phenylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Entdeckt von *Runge* 1834 im Steinkohlentheer. Findet sich im Harn von Herbivoren, auch im Menschenharn (als Phenylschwefelsäure), im Castoreum, im Knochentheer. Farblose Krystallmasse, aus langen Nadeln bestehend. Sm.-P. 42° , S.-P. 181° . Spec. Gew. (0°) 1,084. In 15 Thln. Wasser bei 16° löslich, löst auch umgekehrt etwas Wasser auf; wenige Procente Wasser verflüssigen das krystallisirte Phenol. In Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Färbt sich an der Luft leicht röthlich und zieht Wasser an. Geruch charakteristisch, Geschmack brennend; giftig; von hervorragender antiseptischer Wirkung. Wirkt stark ätzend auf die Haut. Löst sich in Kalilauge, aber nicht in Kaliumcarbonat. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung violett. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird durch Phenol purpurroth gefärbt.

Phenolnatrium, $C_6H_5 \cdot ONa$, entsteht beim Erhitzen von Phenol mit Natron. Weisse, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Phenolcalcium, $(C_6H_5 \cdot O)_2Ca$, carbolsaurer Kalk, dient als Desinfectionsmittel.

Phenolquecksilber, $(C_6H_5 \cdot O)_2Hg$, farblose Krystallnadeln, wird gegen Hautkrankheiten verwendet.

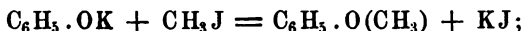
Reactionen des Ph. und s. Homologen: B. 14, 2306; 15, 1207.

Uebersicht der wichtigsten Derivate des Phenols.

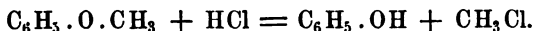
Substit. prod.	Aether	Ester
$C_6H_4(OH)Cl$ (3) Chlorphenole p-: [37] (217)	$C_6H_5 \cdot O(CH_3)$ Anisol fl. (155)	$C_6H_5 \cdot O(SO_3H)$ Phenylschwefelsäure
$C_6H_4(OH) \cdot NO_2$ (3) Nitrophenole o-: [45] (214); p-: [114]	$C_6H_5 \cdot O(C_2H_5)$ Phenetol fl. (172)	$C_6H_5 \cdot O(C_2H_3O)$ Acetylphenol (193)
$C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ Trinitrophenole [123]	$C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5$ Phenoläther [28] (253)	Thioverbdgn.
$C_6H_4(OH) \cdot NH_2$ (3) Amidophenole o-: [170]; p-: [184]	$C_6H_4(NH_2) \cdot OCH_3$ (3) Anisidine p-: [56] (245)	$C_6H_5 \cdot SH$ Thiophenol (172)
$C_6H_4(OH) \cdot SO_3H$ (3) Phenolsulfosäuren	$C_6H_3(NH_2)(OCH_3)(SO_3H)$ Anisidinsulfosäure	$(C_6H_5)_2S$ Phenylsulfid (272)

Aether.

Anisol und Phenetol entstehen beim Erhitzen von Phenolkalium (oder Phenol und Kalihydrat) mit Methyljodid oder Aethyljodid in alkoholischer Lösung:



ersteres ferner bei der Destillation von Anissäure mit Kalk. Sie sind ätherisch riechende Flüssigkeiten, welche niedriger als Phenol siedend (so wie Aether niedriger siedet als Alkohol). Sehr beständige neutrale Verbindungen von Kohlenwasserstoffcharakter. Werden durch Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 140° , oder mit rauchender Salzsäure auf höhere Temperatur rückwärts zersetzt:



Phenyläther, Diphenyloxyd, $(C_6H_5)_2O$, entsteht beim Erhitzen von Phenol mit Chlorzink oder Aluminiumchlorid (nicht Schwefelsäure). Lange Nadeln. Durch Jodwasserstoff nicht spaltbar.

Säureester des Phenols.

Phenylschwefelsäure, $C_6H_5 \cdot O(SO_3H)$, *Phenolschwefelsäure*, ist eine nur in Form von Salzen existenzfähige Substanz, welche beim Versuche, sie zu isoliren, sofort zu Phenol und Schwefelsäure verseift wird. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_5 \cdot O \cdot (SO_3K)$, findet sich im Harn der Herbivoren, auch des Menschen (bei Einführung von Phenol), und wird synthetisch durch Erhitzen von Phenolkalium mit pyroschwefelsaurem Kali in wässriger Lösung erhalten (*Baumann*). Blätter, in kaltem Wasser schwer löslich. Ist gegen Alkali sehr beständig, wird aber durch Salzsäure verseift.

Die im Harn sonst noch auftretenden Phenolschwefelsäuren (Kresolschwefelsäure etc.) sind ganz analog.

Phenolkohlensäureester, *Diphenylcarbonat*, $CO(O \cdot C_6H_5)_2$, aus Phosgen und Phenolnatrium darstellbar, bildet glänzende Nadeln vom Sm.-P. 78^0 . In Salicylsäure überführbar (s. d.).

Phenolcarbonsaures Natron, $C_6H_5 \cdot O \cdot CO_2Na$, entsteht aus Kohlensäure und Phenolnatrium, und geht beim Erhitzen in salicylsaures Natron über. Zerfällt durch Säuren in Kohlensäure und Phenol.

Acetylphenol, $C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_3O$, aus Phenolnatrium und Acetylchlorid, oder Phenol, Essigsäure und Natriumacetat darzustellen, ist eine leicht verseifbare, bei 193^0 siedende Flüssigkeit.

Thiophenole.

Thiophenol, $C_6H_5 \cdot SH$ (Benzolsulphydrat), entsteht aus Benzolsulfochlorid, $C_6H_5-SO_2Cl$, nach S. 364 oder beim Erhitzen von Phenol mit Schwefelphosphor. Stark unangenehm riechende Flüssigkeit von ausgesprochenem Mercaptancharakter (s. S. 102).

Bildet Salze, z. B. eine in glänzenden Nadeln krystallisirende *Quecksilberverbindung* $(C_6H_5S)_2Hg$. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine kirschrothe, dann blaue Färbung. Leicht oxydirbar zu Phenyldisulfid (s. u.).

Nahe verwandt sind **Phenylsulfid**, $(C_6H_5)_2S$, eine lauchartig riechende Flüssigkeit, und **Phenylsulfid**, $(C_6H_5)_2S_2$ (glänzende Nadeln), welches sehr leicht aus der Kaliumverbindung des Thiophenols durch Jod, oder beim Stehen der ammoniakalischen Lösung desselben an der Luft entsteht. Sm.-P. 60^0 ; leicht reducirbar zu Thiophenol.

Man vergl. die bez. Verbindungen der Fettreihe, S. 101 ff.

Chlor- und Bromphenole.

Chlor erzeugt beim Einleiten in Phenol **o-** und **p-Chlorphenol**. Die gleichen Körper (auch **m-**) entstehen aus den Halogennitrobenzolen durch Reduction und Diazotirung.

Die **p-**Verbindungen haben unter den isomeren Biderivaten den höchsten Schmelzpunkt, die **o-**Verbindungen den niedrigsten (**o-Chlor-** und **Bromphenol** sind flüssig, die **p-**Verbindungen fest). Beim Schmelzen mit Kalihydrat entstehen Dioxybenzole, S. 377 (oft unter molecularer Umlagerung). Die Chlorphenole haben einen scharfen anhaftenden Geruch. Es sind alle fünf Wasserstoffatome des Phenols durch Chlor und Brom ersetzt worden.

Nitrosophenole.

Nitrosophenol, $C_6H_5O_2N$, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenol (*Baeyer*, B. 7, 964), beim Kochen von Nitrosodimethylanilin mit Natronlauge (s. S. 348), sowie durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Chinon (S. 380). Farblose, sich leicht bräunende Nadeln oder grünbraune Blätter. Verpufft beim Erhitzen.

Bildet *Salze*, z. B. ein in rothen Nadeln krystallisirendes Natronsalz. Rothes Blutlaugensalz in alkalischer Lösung oxydirt zu **p-Nitrophenol**, Zinn und Salzsäure reduciren zu **p-Amidophenol**. Mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure giebt es die *Liebermann'sche* Reaction.

Man schrieb ihm früher die Formel $C_6H_4(NO)(OH)$ einer wirklichen Nitrosoverbindung zu; es ist indess eine *Isonitrosoverbindung*, ein Oxim (s. S. 148) des Chinons, mit der Formel $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} N \cdot OH \\ O \end{smallmatrix}$ (siehe Chinon, und B. 17, 213, 801), wie aus seiner Bildung aus Chinon hervorgeht, und daraus, dass es weiter durch Hydroxylamin in Chinondioxim übergeführt wird (S. 382).

Nitrophenole.

Durch Vermischen von Phenol mit verdünnter kalter Salpetersäure entstehen **o-** und **p-Nitrophenol** (in der Kälte vorwiegend **p-**, in der Wärme mehr **o-**Verbindung). Bei der Destillation mit Wasserdämpfen geht die 1,2-Verbindung (gelbe Prismen, stark riechend) über, die 1,4-Verbindung (farblose Tafeln) bleibt zurück. Bildung s. a. S. 369 und 347. Das **m-Nitrophenol** resultirt aus dem **m-Nitranilin** durch Diazotirung (Kochen seiner Diazoverbindung mit Wasser).

Der Säurecharakter des Phenols ist durch den Eintritt der Nitrogruppe verstärkt, so dass die Salze durch Kohlensäure nicht zersetzt

werden, und aus den Nitrophenolen schon durch Alkalicarbonat entstehen.

Das **o-Nitrophenolnatrium**, $C_6H_4(NO_2)ONa$, bildet dunkelrothe Prismen, das **p-Nitrophenolkalium** goldgelbe Nadeln. Halogen wirkt leicht weiter substituierend ein; desgl. Salpetersäure. So resultiren (auch aus Phenol direct) zwei isomere **Dinitrophenole**, $C_6H_3(NO_2)_2OH$ ($OH:NO_2:NO_2 = 1:2:4$ und $1:2:6$; also die zwei Nitrogruppen stets in m-Stellung zu einander). Weitere Nitrirung giebt

Pikrinsäure, **Trinitrophenol**, $C_6H_2(NO_2)_3.OH$ ($OH:3NO_2 = 1:2:4:6$). Entdeckt 1799. Auch darstellbar durch directe Oxydation von s-Trinitrobenzol mit Ferridcyankalium. Bildet sich aus den verschiedensten organischen Substanzen (Seide, Leder, Wolle, Harze, Anilin) durch concentrirte Salpetersäure. Ist eine starke Säure und bildet schön krystallisirende Salze, welche beim Erhitzen wie durch Stoss heftig explodiren. Krystallisirt aus Alkohol oder Wasser in gelben Blättern oder Prismen; in kaltem Wasser ist sie wenig löslich. Sm.-P. 122° ; unzersetzt sublimirbar, auch explodirbar. Dient zur Darstellung von Schiesspräparaten und als gelber Farbstoff.

Phosphorpentachlorid giebt **Pikrylchlorid**, $C_6H_2(NO_2)_3Cl$, welches im Verhalten den Säurechloriden gleicht (s. S. 316). Mit vielen Kohlenwasserstoffen (C_6H_6 , $C_{10}H_8$ etc.) entstehen schön krystallisirende additionelle Verbindungen.

Auch Isomere der Pikrinsäure sind bekannt.

Amidophenole.

Durch Reduction gehen die Nitrophenole in Amidophenole, resp. Diamidophenole, Nitroamidophenole etc. über:

$C_6H_4(OH)NH_2$	$C_6H_3(OH)(NH_2)_2$	$C_6H_3(OH)NO_2(NH_2)$	$C_6H_2(OH)(NH_2)_3$
o-, m-, p-Amidophenol	Diamidophenol	Nitramidophenol	Triamidophenol

In den *Amidophenolen* (Hofmann, 1857) ist der saure Charakter der Phenole durch die Amidogruppe aufgehoben, so dass sie nur mit Säuren Salze geben; aber als Phenole vermögen sie noch Derivate zu bilden (s. u. Anisidin), während andererseits auch die Amidwasserstoffe in der verschiedenartigsten Weise (wie bei Anilin) austauschbar sind, zumal gegen Säureradicale.

Die **salzsauren** Amidophenole sind relativ luftbeständig und oft sublimationsfähig, die freien Basen (farblose Blättchen) hingegen werden, zumal in unreiner Form, sehr leicht schon an der Luft unter Schwarzfärbung und Verharzung oxydirt.

o-Amidophenol, $C_6H_4(OH)(NH_2)$, Sm.-P. 170^0 , liefert mit Säuren statt der normalen Derivate wie ein o-Diamin sog. „Anhydrobasen“, z. B. mit Ameisensäure das Methenyl-o-amidophenol, $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} N \\ O \end{smallmatrix}\rangle CH$ (Krystalle, unzersetzt siedend).

p-Amidophenol, Sm.-P. 184^0 , ist leicht oxydirbar zu Chinon und wird durch Chlorkalk in Chinonchlorimid (s. d.) übergeführt.

m-Amidophenol, $C_6H_4(OH)(NH_2)$, und **Diäthyl-m-amidophenol**, $C_6H_4(OH)[N(C_2H_5)_2]$, entstehen durch Schmelzen der m-Amidobenzolsulfosäure resp. ihres Diäthylderivates mit Alkali. Diäthyl-m-amidophenol dient zur Darstellung des rothen Farbstoffs Rhodamin.

Auch **Amidothiophenole**, $C_6H_4(SH)NH_2$, sind bekannt, von welchen die o-Verbindung wieder durch die leichte Bildung von *Anhydroverbindungen*, wie $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} N \\ S \end{smallmatrix}\rangle CH$ (**Methenylamidothiophenol**, isomer Phenylsenfö), charakterisirt ist (A. W. Hofmann, B. 13, 1226).

Eine complicirtere Verbindung dieser Art ist der durch Erhitzen von Paratoluidin mit Schwefel und nachherige Sulfurirung entstehende gelbe Baumwollfarbstoff, **Primulin**.

Die **Anisidine**, *Amidoaniso*l, *Methoxyaniline*, $C_6H_4(O\cdot CH_3)\cdot NH_2$, und **Phenetidine**, $C_6H_4(O\cdot C_2H_5)\cdot NH_2$, sind dem Anilin ähnliche Basen, welche in der Farbentechnik Verwendung finden (Azofarben).

Das **Acet-p-phenetidin**, $C_6H_4(O\cdot C_2H_5)\cdot (NH\cdot C_2H_5O)$, weisse Krystalle, findet unter dem Namen „*Phenacetin*“ als Antipyreticum und Neuralgicum medicinische Verwendung.

Die **Oxydiphenylamine**, $C_6H_5-NH-C_6H_4\cdot OH$, sind phenylirte Amidophenole und reagiren demgemäss (s. a. S. 350).

Phenolsulfosäuren.

Phenolsulfosäuren, $C_6H_4(OH)(SO_3H)$. Die o- und p-Säure entstehen aus Phenol und conc. Schwefelsäure, weit leichter als Benzolsulfosäure (schon bei mittlerer Temperatur); die o-Säure geht in der Wärme (selbst in wässriger Lösung) in die p-Säure über. Die m-Verbindung ist indirect aus m-Benzoldisulfosäure durch Kalischmelze darstellbar. Krystallisirende Substanzen.

Die o- und m-Verbindungen geben beim Schmelzen mit Kali o- und m-Dioxybenzol.

o-Phenolsulfosäure findet als „*Aseptol*“ oder „*Sozolsäure*“ (Antisepticum) Verwendung (B. 18, Ref. 506); desgleichen ist die Dijod-p-phenolsulfosäure, $C_6H_2\cdot J_2(OH)(SO_3H)$, das „*Soxojodol*“, ein dem Jodoform entsprechendes Antisepticum.

Phenol-di- und -tri-sulfosäuren sind bekannt.

Homologe des Phenols.

Die Homologen des Phenols sind diesem in den meisten Eigenschaften ausserordentlich ähnlich, bilden völlig analoge Derivate und besitzen gleichfalls einen eigenthümlichen (die Kresole unangenehm fäcalartigen, die höheren Homologen einen schwächeren) Geruch und desinficirende Wirkung.

Vom Phenol sind sie hauptsächlich verschieden durch die Anwesenheit von Seitenketten, welche wie beim Toluol etc. Umwandlungen erleiden können. Zumal sind sie, wenn man sie in Form ihrer Alkyl- oder Acetyl-derivate oder als saure Schwefelsäure- oder Phosphorsäureester verwendet, in der Art oxydirbar, dass die Seitenketten (Methylgruppen) in Carboxyl umgewandelt werden. Es entstehen dann Oxycarbonsäuren (s. d.). Die Kresole etc. selbst können durch Chromsäuremischung nicht oxydirt werden und werden durch Permanganat völlig zerstört.

Negative Substituenten, zumal in der o-Stellung befindliche, erschweren jene Oxydirbarkeit in saurer, erleichtern sie in alkalischer Lösung.

Die *Kresole*, $C_6H_4(CH_3)OH$, sind alle drei im Steinkohlentheer vorhanden und auch im Fichten- und Buchenholztheer enthalten. Die o-Kresylschwefelsäure (analog Phenylschwefelsäure) ist im Pferdeharn, die Paraverbindung im Menschenharn aufgefunden worden.

Das **p-Kresol**, $C_6H_4(CH_3)OH$, ist ein Product der Eiweissfäulniss. Seine *Dinitroverbindung* ist ein goldgelber Farbstoff.

Thymol, $C_{10}H_{14}O$ ($CH_3:C_3H_7:OH = 1:4:3$), findet sich neben Cymol und Thymen, $C_{10}H_{16}$ (s. Terpene), im Thymianöl (Thymus Serpyllum) und wird als Antisepticum verwendet.

Das **Carvacrol** ($CH_3:C_3H_7:OH = 1:4:2$) (in Origanum hirtum) wird durch Erhitzen von Campher mit Jod, oder aus dem Carvol, $C_{10}H_{14}O$ (s. u.), durch glasige Phosphorsäure dargestellt. Das isomere

Carvol, der Hauptbestandtheil des Kümmelöls (aus Carum Carvi), scheint ein Keto-dihydrocymol zu sein (B. 19, 12), da es mit Hydroxylamin Carvoxim giebt. Letzteres existirt wie Carvol in drei optisch verschiedenen Modificationen.

Xylenol findet sich im Buchenholztheer-Kreosot.

Weitere homologe Phenole s. Tab. S. 366; auch **Aethyl-, Propyl- und Butylphenole** sind dargestellt.

B. Zweiwerthige Phenole.

Durch zweimaligen Eintritt von Hydroxyl in das Benzol und seine Homologen entstehen die zweiwerthigen Phenole. Dieselben sind den einwerthigen in den meisten Beziehungen durchaus analog und von ihnen in derselben Weise unterschieden, wie die zweiwerthigen Alkohole von den einwerthigen. Sie entstehen auch völlig analog den einwerthigen Phenolen, zumal durch die Kalischmelze (S. 368). Die p-Dioxyverbindungen sind charakterisirt durch ihren nahen Zusammenhang mit den Chinonen (s. u.). Viele mehrwerthige Phenole sind starke Reduktionsmittel.

a. *Dioxybenzole*. 1. **Brenzcatechin**, $C_6H_4(OH)_2$ 1:2, eine in kurzen weissen rhombischen Prismen krystallisirende sublimirbare, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Verbindung, ist zuerst durch Destillation von Catechin (*Mimosa Catechu*) dargestellt worden und entsteht aus manchen Harzen wie aus der o-Phenolsulfosäure beim Schmelzen mit Kali. Es ist im Rübenrohrzucker enthalten.

Man stellt es dar aus seinem Monomethyläther, dem Gujacol, durch Erhitzen mit Jodwasserstoff (siehe Anisol, S. 371).

Brenzcatechin ist wie die meisten mehrwerthigen Phenole in alkalischer Lösung sehr unbeständig, dieselbe wird an der Luft bald grün, dann schwarz. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid grün, dann durch etwas Ammoniak violett (Reactionen der o-Dioxyverbindungen). Es besitzt reducirende Eigenschaften; so scheidet es aus Silbernitrat schon in der Kälte das Metall ab.

Guajacol, $C_6H_4(OH)(O \cdot CH_3)$, ist ein Bestandtheil des Buchenholztheers. Es wird aus Brenzcatechin durch Kochen mit Kali und methylschwefelsaurem Kali dargestellt, zeigt gleichfalls obige Eisenchloridreaction und besitzt reducirende Eigenschaften. Es wird als Expectorans medicinisch verwendet.

2. **Resorcin**, $C_6H_4(OH)_2$, 1:3 (*Hlasiwetz, Barth*, 1864), entsteht aus manchen Harzen (*Galbanum, Asa foetida*) durch schmelzendes Kali; auch aus m-Phenolsulfosäure, ferner aus allen drei Brombenzolsulfosäuren und aus m- und p-Benzoldisulfosäure durch die Kalischmelze. Auf letzterem Wege wird es technisch dargestellt. Entsteht auch durch Destillation von Brasilienholzextract. Weisse rhombische Prismen oder Tafeln,

die sich an der Luft leicht bräunen, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind, Silbernitrat in der Wärme, alkalische Silberlösung schon in der Kälte reduciren. Eisenchlorid giebt eine dunkelviolette Färbung. Es wirkt therapeutisch ähnlich, aber milder wie Carbolsäure.

Bildet mit salpetriger Säure Farbstoffe. — Durch Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid wird es in Fluorescein übergeführt (s. Eosine) (*Reaction* auf *m*-Dioxybenzole) und daher im Grossen dargestellt. Diazoverbindungen führen es in Azofarbstoffe über (s. S. 360). Sein Trinitroderivat ist die **Styphninsäure**, $C_6H(OH)_2(NO_2)_3$, welche auch aus manchen Gummiharzen durch Salpetersäure gebildet wird.

3. Hydrochinon, $C_6H_4(OH)_2$ (1 : 4) (Wöhler 1844).

Entsteht durch Oxydation der Chinasäure; aus Arbutin (s. d.) durch Verseifung; aus Succinylbernsteinsäureester (s. d.), etc.

Darstellung: Durch Oxydation von Anilin mit Chromsäuremischung, auch wohl durch Reduction von Chinon mit schwefliger Säure. Monokline Blättchen oder hexagonale, sublimirbare Prismen, von ziemlich gleicher Löslichkeit wie die Isomeren. Siedepunkt 285° . Ammoniak färbt rothbraun; Chromsäure, Eisenchlorid und andere Oxydationsmittel führen es in Chinon (s. u.) (ev. auch in Chinhydron, S. 381) über.

Es wirkt stark reducierend und findet daher in der Photographie als „Entwickler“ Verwendung.

Durch Bleiacetat wird Brenzcatechin weiss, Resorcin nicht, Hydrochinon nur bei Gegenwart von Ammoniak gefällt.

b. *Dioxytoluole*, $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ (s. B. 15, 2995).

1. **Orcin**, $(CH_3 : 2OH = 1 : 3 : 5)$, findet sich in vielen Flechten (*Roccella tinctoria*, *Lecanora* etc.). Es entsteht aus Orsellinsäure durch Kohlensäure-Abspaltung wie durch Schmelzen von Aloëextract mit Kali, und ist auch aus Toluol synthetisch darstellbar (Ber. 15, 2992). Interessant ist seine Synthese aus Acetondicarbonsäureester (S. 244) und Natrium (B. 19, 1446).

Farblose, sich leicht röthende Prismen von süsslichem Geschmack, deren wässrige Lösung durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt wird. Giebt mit Phtalsäureanhydrid kein Fluorescein. Durch Oxydation der ammoniakalischen Lösung an der Luft entsteht das

Orcein, $C_7H_7NO_3$, der Hauptbestandtheil des käuflichen Orseillefarbstoffes, der auch aus den genannten Flechten direct dargestellt wird. Hiermit verwandt ist der Lackmusfarbstoff.

2. **Homobrenzcatechin**, $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ ($CH_3 : 2OH = 1 : 3 : 4$). Sein Monomethyläther, das **Kreosol**, $C_6H_3CH_3(OH)(O \cdot CH_3)$, findet sich im Buchenholztheer; es ist eine bei 220° siedende, dem Guajacol

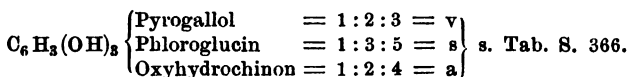
ähnliche und (als Derivat des Brenzcatechins) sich mit Eisenchlorid grün färbende Flüssigkeit.

3. Andere Isomere sind **Cresorcin**, **Toluhydrochinon** etc.

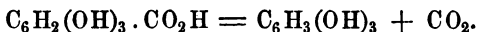
c. Homolog sind z. B. **Xylorcin** und **Betaorcin** (m-Dioxy-p-Xylol), $C_6H_2(CH_3)_2(OH)_2$, **Mesorcin**, $C_6H(CH_3)_3(OH)_2$ (siehe Tab. S. 366); **Thymohydrochinon**, $C_{10}H_{14}O_2$ (in *Arnica montana* enthalten) etc.

d. Ein Derivat eines *ungesättigten* zweiwerthigen Phenols ist das **Eugenol**, $C_{10}H_{12}O_2$, gleich $C_6H_3(OH)(OCH_3)(CH_2.CH:CH_2)$, der Hauptbestandtheil des Nelkenöls.

C. Dreiwerthige Phenole.



1. Das **Pyrogallol**, auch Pyrogallussäure genannt (*Scheele* 1786), ist das wichtigste dieser drei Isomeren. Es entsteht — abgesehen von synthetischen Reactionen — beim Erhitzen von *Gallussäure* (s. d.) unter Kohlensäureabspaltung.



Weisse Blättchen, Sm.-P. 115°, unzersetzt sublimirbar, in Wasser leicht löslich. Energisches Reductionsmittel, z. B. für Silbersalze; absorbirt in alkalischer Lösung lebhaft den Sauerstoff der Luft (Verwendung bei Gasanalysen, als „Entwickler“ in der Photographie u. s. f.). Die wässrige Lösung wird durch oxydirte Eisenvitriollösung blauschwarz, durch Jod purpurroth gefärbt.

Pyrogalloldimethyläther, $C_6H_3(OH)(OCH_3)_2$ (*Hofmann*) ist im Buchenholztheer vorhanden, desgleichen die Dimethyläther der dem Pyrogallol *homologen* Verbindungen, $C_6H_2(C_2H_5)(OH)_3$ und $C_6H_2(C_3H_7)(OH)_3$.

2. Das **Phloroglucin** (*Hlasiwetz* 1855) entsteht beim Schmelzen verschiedener Harze und des Resorcins mit Kali resp. Natron, ferner aus dem Phloretin (s. d.) durch Alkali, und aus seinem Tricarbonsäureester (s. d.) durch Schmelzen mit Kali (Abspaltung der Carboxylgruppen). Grosse verwitternde Prismen, die unzersetzt sublimiren. Sm.-P. 218°. Wird durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt.

Seine Reactionen entsprechen zum Theil der Formel $C_6H_3(OH)_3$ [so bildet es Metallverbindungen und einen in Alkali unlöslichen **Trimethyläther**, $C_6H_3(O \cdot CH_3)_3$], aber da es mit Hydroxylamin nach Art der Ketone ein **Trioxim**, $C_6H_6(N \cdot OH)_3$, liefert, so scheint es

leicht die Atomgruppierung $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CO—CH}_2\text{—CO} = \text{Tri-}$
 keto-hexamethylen zu bilden, welche man im Gegensatz zur ersteren
 (der *tertiären*) als *secundäre* (oder *Pseudo-*) Form bezeichnet. Vergl.
 S. 264 und S. 315; B. 19, 159, 2186.

3. Das **Oxyhydrochinon** entsteht durch Schmelzen von Hydro-
 chinon mit Kali (B. 16, 1231). Es reagirt nicht mit Hydroxylamin;
 auch Pyrogallol nicht.

D. Vier-, fünf- und sechswerthige Phenole.

Tetraoxybenzol, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_4$ (1:2:4:5), lässt sich aus Dinitro-
 resorcin darstellen (B. 21, 2374). Bildet graue, silberglänzende Blätt-
 chen vom Sm.-P. 215 bis 220°. Sein Chlorderivat, das **Dichlortetra-**
oxybenzol, $\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{OH})_4$, ist leicht oxydirbar zu Chloranilsäure,
 s. S. 382.

Hexaoxybenzol, $\text{C}_6(\text{OH})_6$, bildet als Kalisalz das sogenannte
Kohlenoxydkalium, $\text{C}_6\text{O}_6\text{K}_6$. Es krystallisirt in weissen, sehr leicht
 oxydirbaren Prismen und lässt sich in das Chinon (Trichinon) C_6O_6 (S. 382)
 überführen. Es ist synthetisch dargestellt worden (B. 18, 499, 1833).

Als *fünfwerthige Phenole* des reducirten Benzols, $\text{C}_6\text{H}(\text{H}_6)(\text{OH})_5$,
 sind vielleicht zu betrachten der dem Mannit ähnliche **Quercit** (in
 Quercus), und der **Inosit**, *Phaseomannit*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, eine
 zuckerähnliche Substanz, welche sich im thierischen Organismus (Herz-
 muskel), sowie in vielen Pflanzen (unreifen Bohnen, Erbsen, Linsen)
 findet. Grosse verwitternde Krystalle.

E. Chinone.

Chinon, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ (1838). Durch Zusatz von Chromsäure
 zu einer Lösung von *Hydrochinon* entsteht das Chinon, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$,
 eine in gelben Nadeln oder Prismen krystallisirende und subli-
 mirende, in kaltem Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht
 lösliche Substanz von charakteristisch stechendem, an Nusschalen
 erinnerndem Geruch. Ihm entspricht eine ganze Anzahl höherer
 Homologen etc. Auch diese sind (meist gelb) gefärbt, fest und
 mit Wasserdämpfen flüchtig; sie entstehen durch Oxydation der
 entsprechenden Para-dioxyverbindungen oder auch höher-
 werthiger Phenole, welche je zwei Hydroxyle in Parastellung
 enthalten.

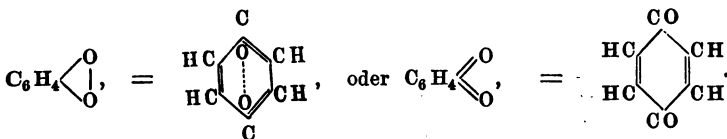
Die isomeren Dioxybenzole zeigen diese Chinonbildung nicht.

Das Chinon entsteht auch bei der Oxydation vieler Anilin-
 und Phenolderivate, welche der Parareihe angehören, wie von
 p-Amidophenol, Sulfanilsäure, p-Phenolsulfosäure, ferner des

Anilins selbst durch Chromsäure (Darstellungsmethode siehe B. 19, 1467). Es wurde zuerst aus Chinasäure (s. d.) durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure gewonnen. Sm.-P. 116°. Mit Wasserdämpfen ist es leicht, doch nicht ohne starke Zersetzung flüchtig. Bräunt sich am Licht und färbt die Haut gelbbraun. Wird durch Reductionsmittel leicht reducirt zu Hydrochinon und kann daher oxydirend wirken.

Chlor und Brom wirken substituierend. Salzsäure bildet *Monochlorhydrochinon*, $C_6H_4O_2 + HCl = C_6H_3Cl(OH)_2$. Mit primären Aminen entstehen schwer lösliche krystallisirte, auch mit Phenolen (gefärbte) Verbindungen. Ist in Alkali löslich, die Lösung zersetzt sich schnell. Mit Hydrochinon bildet es eine directe additionelle Verbindung, $C_6H_4O_2 + C_6H_4(OH)_2$, das *Chinhydron* (grüne metallglänzende Prismen), welches auch als Zwischenproduct bei der Oxydation des Hydrochinons (s. S. 378) oder Reduction des Chinons resultirt.

Constitution. Das Chinon leitet sich vom Benzol durch Austausch zweier Wasserstoff- gegen zwei Sauerstoffatome ab. Diese letzteren nehmen wegen der nahen Beziehung des Chinons zum Hydrochinon die p-Stellung ein. Man kann zur Erklärung der Constitution des Chinons entweder annehmen, dass diese beiden Sauerstoffatome, wie im Wasserstoffsuperoxyd, $H-O-O-H$, an einander gebunden sind, so dass der Benzolkern unverändert bleibt, oder aber sich vorstellen, dass der letztere eine partielle Reduction erleide unter Bildung eines Derivats von C_6H_8 , eines „Diketo-dihydrobenzols“:



Nach ersterer Formel wären die Chinone *Superoxyde*, nach letzterer *Ketone*. Zu Gunsten der zweiten, jetzt bevorzugten Formel spricht die Ueberführbarkeit des Chinons durch Hydroxylamin in ein Oxim, $C_2H_5 \begin{array}{c} \diagup C(N.OH) \\ \diagdown CO \end{array} C_2H_5$ (gleich „Nitrosophenol“, s. S. 373), und ein Dioxim (s. u.); ferner seine Beziehungen zum analog constituirten Anthrachinon (s. d.). Siehe B. 18, 568; Ann. 223, 170.

Die S. 318 besprochene Bildung des Succinylbernsteinsäureesters involvirt eine *Synthese* des Chinons. Die Succinylbernsteinsäure ist die

Dicarbonsäure des Chinontetrahydrürs, p-Diketohexam-thylens, $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{H}_4$, und kann durch Austritt von zwei $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$

Wasserstoffatomen in die Dicarbonsäure des Hydrochinons, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, sowie weiter durch Brom in Bromanil (Tetrabromchinon) übergeführt werden. Siehe Ann. 211, 306; B. 16, 1411; B. 19, 429.

Chinontetrahydrür (s. o.), bildet weisse Prismen; Sm.-P. 75°.

Chinondioxim, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{OH} \\ \text{N} \cdot \text{OH} \end{smallmatrix}$, entsteht aus Nitrosophenol durch Einwirkung von Hydroxylamin (B. 20, 613; 21, 428).

Sowohl von Chinon wie von Hydrochinon leiten sich gechlorte etc. Produkte ab (s. o. Monochlorhydrochinon).

Chloranil, *Tetrachlorchinon*, $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$, gelbe, glänzende Blättchen, wird durch Chlorirung von Chinon und auch bei der Oxydation sehr vieler organischer Substanzen, z. B. des Phenols, mit Salzsäure und chlorsaurem Kali erhalten. Geht durch Reduction in das farblose **Tetrachlorhydrochinon** über, und wirkt als Oxydationsmittel, führt z. B. Dimethylanilin in ein Methylviolett über. Durch verdünnte Kalilauge wird es in **chloranilsaures Kali**, $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_2(\text{OK})_2 + \text{H}_2\text{O}$, übergeführt (dunkelrothe Nadeln), welchem auch eine analoge Nitroverbindung, **nitranilsaures Kali**, $\text{C}_6(\text{NO}_2)_2\text{O}_2(\text{OK})_2$, correspondirt. Letzteres Salz ist ausgezeichnet durch seine Schwerlöslichkeit.

Homologe des Chinons sind: **Toluchinon**, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{O}_2)(\text{CH}_3)$; **Xylochinon**, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{O}_2)(\text{CH}_3)_2$; **Thymochinon**, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{O}_2)(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)$ etc. Mehrere derselben sind synthetisch darstellbar durch Condensation von 1,2-Diketonen. So giebt das Diacetyl, S. 221, unter dem Einfluss von Alkali Xylochinon (B. 21, 1411).

Das dem Tetraoxybenzol (S. 380) entsprechende **Dioxychinon**, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{O}_2)(\text{OH})_2$, bildet dunkelgelbe Nadeln (B. 21, 2374). Es ist die Muttersubstanz der Chlor- und Nitranilsäure (s. o.).

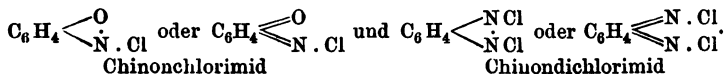
Aus dem Hexaoxybenzol (S. 380) sind darstellbar **Tetraoxychinon**, $\text{C}_6(\text{O}_2)(\text{OH})_4$, **Dioxydichinoyl**, $\text{C}_6(\text{O}_2)(\text{O}_2)(\text{OH})_2 = \text{Rhodizonsäure}$, endlich **Trichinoyl**, $\text{C}_6(\text{O}_2)(\text{O}_2)(\text{O}_2) [+ 8\text{H}_2\text{O}]$. Bei den beiden letzteren Verbindungen ist die Chinonbildung innerhalb des Molecüls mehrfach erfolgt. Siehe B. 18, 499, 1833; 20, 322 etc.

F. Chinonchlorimide.

Verwandt mit den Chinonen sind die Chinonchlorimide, welche aus den salzsauren p-Amidophenolen bzw. p-Phenylendiaminen durch Oxydation mit Chlorkalk resultiren.

Das **Chinonchlorimid**, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O})(\text{N} \cdot \text{Cl})$, entsteht aus p-Amidophenol, das **Chinondichlorimid**, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{N} \cdot \text{Cl})_2$, aus p-Phenylendiamin.

Ersteres bildet goldgelbe, mit Wasserdämpfen flüchtige Krystalle; es wird durch Reduction in Amidophenol zurück verwandelt, beim Kochen mit Wasser in Chinon übergeführt. Letzteres verhält sich analog. Man nimmt für diese Verbindungen die *Constitutionsformeln* an:



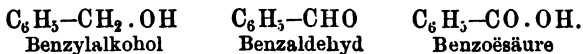
XXIV. Aromatische Alkohole, Aldehyde und Ketone.

A. Aromatische Alkohole.

Während die Phenole zwar in ihren Eigenschaften an die (tertiären) Alkohole der Fettreihe erinnern, aber von ihnen in manchen Punkten abweichen, sind auch wirkliche aromatische Alkohole bekannt, d. h. Verbindungen, welche vollkommenen Alkoholcharakter besitzen. Der wichtigste unter ihnen ist der (primäre) Benzylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_7 \cdot \text{OH}$. Derselbe ist isomer mit den Kresolen. Diese Isomerie erklärt sich durch eine andere Stellung des Hydroxyls im Molecül. Während die Kresole das Hydroxyl, wie alle Phenole, an den Benzolrest gebunden enthalten, befindet es sich im Benzylalkohol in der Seitenkette:



Es ergibt sich dies aus der Bildung des Benzylalkohols aus Benzylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{Cl}$ (und umgekehrt), sowie aus seiner Oxydirbarkeit zu einem Aldehyd und einer Säure mit gleich vielen Kohlenstoffatomen, die gleichfalls Monoderivate des Benzols sind:



Man kann den Benzylalkohol auch als Methylalkohol auffassen, in welchen eine C_6H_5 -gruppe statt Wasserstoff eingetreten ist:

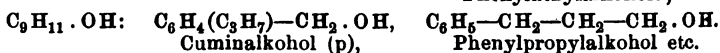
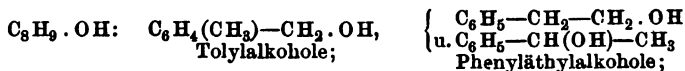


Methylalkohol, = Carbinol Benzylalkohol, = Phenylcarbinol

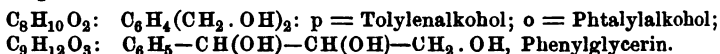
Er ist daher auch der *einfachste* existirende aromatische Alkohol.

Homolog sind, und zum Theil primäre, zum Theil secundäre Alkohole (es giebt auch tertiäre):

384 XXIV. Aromatische Alkohole, Aldehyde, Ketone.



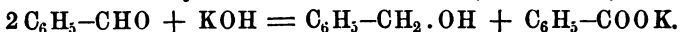
Auch *zwei-* und *dreiwertige Alkohole* existiren, welche nach den früheren Darlegungen (S. 191 etc.) nicht weniger als acht resp. neun Atome Kohlenstoff enthalten können, z. B.:



Alle diese Verbindungen sind als Alkohole den Alkoholen der Fettreihe in Bezug auf *Bildung von Alkoholaten, Aethern, Estern, Mercaptanen, Aminen* etc. *vollkommen analog*. Sie sind aber gleichzeitig *Benzolderivate*, und somit existiren von ihnen auch Chlor-, Brom-, Nitro-, Amido- etc. -substitutionsproducte. Durch Eintritt der Phenylgruppe in ungesättigte fette Alkohole entstehen *ungesättigte* aromatische Alkohole, welche in ihrem chemischen Verhalten sich aufs engste den ungesättigten Substanzen der Fettreihe anschliessen, nur wieder gleichzeitig Benzolderivate sind.

Für die aromatischen *Aldehyde und Ketone* (S. 385 und 386) gilt mutatis mutandis *völlig das Gleiche*.

Benzylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$. *Vorkommen*: Ist als Ester der Benzoëssäure und der Zimmtsäure im Peru- und Tolubalsam enthalten. *Bildet sich* aus Benzylchlorid wie Alkohol aus Aethylchlorid. *Darstellung*: aus seinem Aldehyd durch Reduction, besser durch Einwirkung wässerigen Kalis, durch welches jener sich zur Hälfte oxydirt, zur Hälfte reducirt (B. 14, 2394):



Farblose Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch; S.-P. 206°; in Wasser schwer löslich.

Der zugehörige Thioalkohol ist das **Benzylsulfhydrat**, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 \cdot \text{SH}$, eine widrig riechende Flüssigkeit von typischen Mercaptaneigenschaften.

Sein alkoholisches Amin ist das bereits S. 352 besprochene **Benzylamin**, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. Auch homologe Amine sind bekannt.

Das **Phenylmethylcarbinol**, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$, S.-P. 203°, ist durch Reduction des Acetophenons, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH}_3$ (S. 386), darstellbar und geht bei gelinder Oxydation wieder in dieses über.

Der einfachste ungesättigte Alkohol ist der

Zimmtalkohol, Styren, $C_9H_{10}O$, $= C_6H_5-CH=CH-CH_2(OH)$, welcher als Zimmtsäureester („Styracin“) in *Styrax* vorkommt. Glänzende, hyacinthenähnlich riechende Nadeln. Geht bei vorsichtiger Oxydation in Zimmtsäure, bei stärkerer Oxydation in Benzoësäure über.

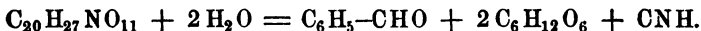
B. Aromatische Aldehyde.

Benzaldehyd, Bittermandelöl, C_6H_5-CHO .

Entdeckt 1803; untersucht von *Liebig* und *Wöhler* (Ann. 22, 1).

Seine *Bildungsweisen* sind meist analog denen der Fettaldehyde; er entsteht:

- a) durch Oxydation des zugehörigen Alkohols;
- b) durch Reduction der entsprechenden Säure (Destillation von benzoësaurem mit ameisensaurem Kalk);
- c) aus dem zugehörigen Dichlorid, $C_6H_5-CHCl_2$, Benzalchlorid (aus Toluol), durch Ueberhitzen mit Wasser oder Schwefelsäure, oder Kalkmilch (technische Methode); auch durch Kochen von Benzylchlorid mit Wasser und Bleinitrat.
- d) Aus Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11}$ (s. a. S. 252), durch Spaltung mit Schwefelsäure oder mittelst Emulsin (s. d.), neben Dextrose und Blausäure:



- e) Durch Einwirkung von Chromylchlorid, CrO_2Cl_2 , auf Toluol (*Etard'sche* Reaction, wichtig für die Synthese von Aldehyden aus Kohlenwasserstoffen; B. 17, 1462, 1700; s. a. S. 324).

Eigenschaften. Benzaldehyd ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Bittermandelölgeruch. S.-P. 179°; Spec. Gew. (15°) 1,05. In Wasser nur wenig (1:30), in Alkohol und Aether leicht löslich.

Sein *Verhalten* ist völlig das eines *Aldehyds*, also ist es:

- a) leicht oxydirbar zur Säure, und reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung;
- b) reducirbar zum Alkohol, s. v. S.;
- c) addirbar zu Natriumbisulfit;
- d) addirbar zu Blausäure (s. Mandelsäure);
- e) condensirbar mit anderen Aldehyden (auch Säuren und Ketonen) der Fettreihe, z. B. zu Zimmtsäure (s. d.; B. 14, 2460; 15, 2856), mit Dimethylanilin, Phenolen etc. zu Triphenylmethanderivaten (s. d.);
- f) mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin verbindbar (empfindliche Reaction, B. 17, 574).

Mit Ammoniak hingegen entsteht kein Aldehydammoniak, sondern Hydrobenzamid (s. u.).

386 XXIV. Aromatische Alkohole, Aldehyd, Ketone.

Ferner aber ist sein Verhalten ganz das eines *Benzolderivates*, indem es (indirect) durch Halogen substituierbar, (direct) nitrirbar, amidirbar, sulfurirbar etc. ist.

Analog wie bei Toluol tritt Chlor in der Siedehitze in die Seitenkette unter Bildung von Benzoylchlorid, C_6H_5-COCl (S. 399).

Unter den *Derivaten* verdienen Erwähnung:

α -Benzaldoxim, $C_6H_5-CH:N.OH$. Nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit, welche aus Benzaldehyd und Hydroxylamin entsteht. Durch concentrirte Schwefelsäure verwandelt es sich in das isomere, feste **β -Benzaldoxim**, welches die sonst bei Oximen noch nicht gefundene Constitution $C_6H_5-CH \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ N \end{smallmatrix} H$ besitzt. Vergl. *Beckmann*, B. 20, 2766; 22, 429, 1531.

Benzaldehyd-phenylhydrazon, $C_6H_5-CH:(N_2HC_6H_5)$, bildet farblose Krystalle vom Sm.-P. 152°.

Hydrobenzamid, $C_{21}H_{18}N_2$, gleich $N_2[:CH.C_6H_5]_3$, aus Benzaldehyd und Ammoniak, bildet rhombische Krystalle vom Sm.-P. 110°.

Nitrobenzaldehyde, $C_6H_4(NO_2)CHO$. Durch Nitriren des B. entsteht hauptsächlich m-, daneben weniger (20 Proc.) o-Nitroaldehyd. Letzterer ist am besten darstellbar durch Oxydation von o-Nitrozimmtsäure (s. d.) mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Benzol (B. 17, 121). Lange, farblose Nadeln. Sm.-P. 46°. Er verdient besonderes Interesse wegen seiner Ueberführbarkeit in Indigo durch Aceton und Natronlauge (B. 15, 2856), und seiner Reducirbarkeit zum o-**Amidobenzaldehyd**, $C_6H_4(NH_2)CHO$ (silberglänzende Blättchen, Sm.-P. 40°), welcher zu synthetischen Reactionen Verwendung gefunden hat (siehe Chinolin und B. 16, 1833).

Homologe Aldehyde sind die drei **Toluylaldehyde**, $C_6H_4(CH_3)-CHO$, ferner **Cuminaldehyd**, **Cuminol**, **Isopropylbenzaldehyd**, $C_6H_4(C_3H_7)-CHO$ (im Römisch-Kümmelöl).

Ein *zweiwerthiger* Aldehyd ist z. B. der **Terephtalaldehyd**, $C_6H_4(CHO)_2$ (1:4).

Zimmtaldehyd, $C_6H_5-CH=CH-CHO$, ist der Hauptbestandtheil des Zimmtöls (*Persea Cinnamomum*) und lässt sich daraus vermittelst seiner Natriumbisulfitverbindung isoliren. Aromatisch riechendes, mit Wasserdämpfen leicht destillirendes Oel. S.-P. 246°.

C. Aromatische Ketone.

Das **Acetophenon**, $C_6H_5-CO-CH_3$, ist der einfachste Repräsentant der (gemischten) aromatischen Ketone. Es entsteht nach normaler Ketonbereitungsmethode, durch Destillation von essigsäurem mit benzoësaurem Kalk, wie auch aus Benzol durch Acetylchlorid und Aluminiumchlorid. Farblose, leicht (bei + 20°) schmelzende, unzersetzt (bei 200°) siedende, in Wasser

wenig lösliche Blätter. Es vereinigt in sich die Eigenschaften eines Fettreihe-ketons und eines Benzolderivates; durch Oxydation liefert es $C_6H_5-CO_2H$ und Kohlensäure, durch Halogen (in der Hitze) wird es in der Seitenkette substituiert, z. B. zu „Phenacylbromid“, $C_6H_5-CO-CH_2Br$, durch Salpetersäure wird es nitriert etc. Es wird als Schlafmittel verwendet („Hypnon“).

Das eigentliche Keton der Benzoësäure, $C_6H_5-CO-C_6H_5$, Benzophenon, ist in der Diphenylmethangruppe zu besprechen.

Auch aromatische *Diketone* (s. S. 221) sind dargestellt, z. B.

Benzoylacetone, $C_6H_5-CO-CH_2-CO-CH_3$, und

Acetophenonacetone, $C_6H_5-CO-CH_2-CH_2-CO-CH_3$.

D. Oxyalkohole und -aldehyde; Ketonalkohole.

U e b e r s i c h t

$C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{matrix}$	$\left. \begin{matrix} \text{o} \\ \text{m} \\ \text{p} \end{matrix} \right\}$	Saligenin Oxybenzylalkohol	$C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CHO} \end{matrix}$	$\left. \begin{matrix} \text{o} \\ \text{m} \\ \text{p} \end{matrix} \right\}$	Salicylaldehyd Oxybenzaldehyd
$C_6H_4 \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{matrix}$	$\left. \begin{matrix} \text{p} \end{matrix} \right\}$	Anisalkohol	$C_6H_4 \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{CHO} \end{matrix}$		Anisaldehyd
$C_6H_3 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OCH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{matrix}$	$\left. \begin{matrix} (4) \\ (3) \\ (1) \end{matrix} \right\}$	Vanillinalkohol	$C_6H_3 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{CHO} \end{matrix}$	$\left. \begin{matrix} (4) \\ (3) \\ (1) \end{matrix} \right\}$	Protocatechualdehyd
		etc.	$C_6H_3 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OCH}_3 \\ \text{CHO} \end{matrix}$	$\left. \begin{matrix} (4) \\ (3) \\ (1) \end{matrix} \right\}$	Vanillin

Es sind zahlreiche Verbindungen bekannt, welche die Eigenschaften eines Phenols und eines Alkohols oder Aldehyds etc. in sich vereinigen. Dieselben leiten sich von den einfachen Alkoholen etc. durch Eintritt von Hydroxyl in den Benzolkern ab.

Verschiedene dieser Verbindungen kommen in der Natur vor; Saligenin ist ein Bestandtheil des Salicins (s. Glycoside), Salicylaldehyd findet sich in Spiraeaarten, das Vanillin in den Vanilleschoten (etwa 2 Proc.). Der Anisaldehyd entsteht durch Oxydation des Anisöls.

Synthetisch entstehen Oxyaldehyde durch Einwirkung von Chloroform auf die alkalische Lösung von Phenol (1,2- u. 1,4-Oxybenzaldehyd), Dioxybenzol, Monomethyldioxybenzol etc.; z. B. Protocatechualdehyd aus Brenzcatechin, Vanillin aus Guajacol (S. 377). Siehe S. 393, 4^f.

Das **Vanillin** (schöne Nadeln) wird technisch aus dem Coniferin, $C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O$ (im Cambialsaft der Coniferen), gewonnen. Letzteres wird mittelst Säure in Glycose und *Coniferylalkohol*, $C_6H_5(OH)(OCH_3)(C_3H_4.OH)$, gespalten, und dieser geht durch Oxydation in Vanillin über (*Tiemann* und *Haarmann*). Durch Salzsäure bei 200° wird das CH_3 unter Bildung von Protocatechualdehyd abgespalten.

Findet sich auch z. B. im Spargel, im Rübenrohrzucker und in *Asa foetida*, entsteht durch Oxydation von Olivenbaumharz etc.

Ein *Ketonalkohol* ist das **Benzoylcarbinol**, $C_6H_5-CO-CH_2.OH$, das aus $C_6H_5-CO-CH_2Br$ (s. o.) dargestellt werden kann und in glänzenden Blättern krystallisirt. Es ist dem Acetonalkohol ähnlich, aber beständiger, und hat wie dieser stark reducirende Eigenschaften.

XXV. Aromatische Säuren.

Die aromatischen Säuren sind den Fettsäuren in den meisten Punkten völlig analog. Sie vermögen als Säuren ganz dieselben Arten von Abkömmlingen wie letztere, also Salze, Ester, Chloride, Anhydride, Amide etc., zu bilden, z. B.:

$C_6H_5.CO_2H$, Benzoëssäure;
 $C_6H_5.CO_2(C_2H_5)$, Benzoëssäureäthylester; $(C_6H_5.CO)_2O$, Benzoës.-anhydrid;
 $C_6H_5.CO.Cl$, Benzoylchlorid; $C_6H_5.CO.NH_2$, Benzamid etc.

Nur sind sie gleichzeitig Benzolderivate, und können als solche auch die meisten Umwandlungen erleiden, deren das Benzol selbst fähig ist. Es sind also von ihnen Chlor-, Brom-, Jod-Substitutionsproducte, Nitrosäuren, Amidosäuren, Sulfosäuren etc. darstellbar; die Amidosäuren sind diazotirbar etc.; durch Eintritt von Sauerstoff in den Benzolkern (s. f. S.) entstehen Phenolsäuren (d. i. Verbindungen, welche gleichzeitig Phenol- und Säurecharakter besitzen), Chinonsäuren (gleichzeitig Chinone und Säuren) etc.

Auch Alkoholsäuren, Ketonsäuren etc. existiren in der aromatischen Reihe ebensowohl wie in der Fettreihe.

So leiten sich z. B. von der Benzoëssäure ab:

$C_6H_4Cl.CO_2H$, Chlorbenzoëssäuren;
 $C_6H_4(NO_2).CO_2H$, Nitrobenzoëssäuren;
 $C_6H_4(NH_2).CO_2H$, Amidobenzoëssäuren;
 $C_6H_4(SO_3H).CO_2H$, Sulfobenzoëssäuren;

$C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$, Oxybenzoësäuren;
 $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$, Mandelsäure etc.

Auch ihre Bildungsweisen (s. S. 391 ff.) sind denjenigen der Fettsäuren zum Theil ganz analog.

Die homologen Säuren zeigen unter einander nicht jene stufenweisen Aenderungen der physicalischen Eigenschaften wie die homologen Fettsäuren.

Constitution. Den aromatischen Säuren entsprechen wieder der *Nitrile*, z. B. der Benzoësäure das Benzonitril, $C_6H_5 \cdot CN$, die auch als Cyanderivate der Kohlenwasserstoffe (Cyanbenzol) aufgefasst werden können und durch Verseifung in die Säuren übergehen. Hieraus geht hervor, dass die Constitution der letzteren derjenigen der Fettsäuren vollkommen entspricht: auch sie sind durch die Anwesenheit von *Carboxyl*, $CO \cdot OH$, charakterisirt. Es giebt einbasische, zwei- und drei- bis sechsbasische aromatische Säuren, entsprechend der Anzahl der vorhandenen gegen Metalle leicht ersetzbaren Wasserstoffatome und folglich Carboxylgruppen:

$C_6H_4(CO_2H)_2$
Phthalsäuren

$C_6H_3(CO_2H)_3$
Benzoltricarbonsäuren

$C_6(CO_2H)_6$.
Mellithsäure

Auch ungesättigte aromatische Säuren existiren in grosser Zahl. Sie unterscheiden sich von den gesättigten Säuren genau so, wie sich die wasserstoffärmeren von den gesättigten Säuren der Fettreihe unterscheiden, mithin wesentlich nur dadurch, dass sie als ungesättigte Verbindungen sehr additionsfähig sind (H_2 , Cl_2 , HCl etc.) und dabei in die gesättigten Säuren resp. deren Substitutionsproducte übergehen. Bei den meisten derartigen Additionen bleibt der Benzolkern unverändert (siehe hierzu S. 310, 3.).

Ihre Constitution ist daher eine ganz analoge, wie jene der Säuren der Acryl- oder Propiolsäurereihe; sie enthalten eine Seitenkette mit doppelten oder dreifachen Kohlenstoffbindungen; z. B.:

$C_6H_5-CH=CH-CO_2H$
Zimmtsäure

$C_6H_5-C \equiv C-CO_2H$.
Phenylpropiolsäure

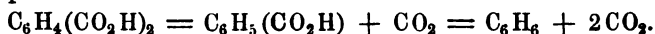
Die Oxyssäuren, welche Phenol- und Säurecharakter gleich zeitig besitzen (z. B. Oxybenzoësäuren), enthalten offenbar ausser Carboxyl noch Phenolhydroxyl (d. h. Hydroxyl, an den Benzolkern direct gebunden); sie vermögen sowohl als Säuren wie als Phenole Salze zu bilden, entsprechen aber sonst in vielen Punkten den Alkoholsäuren der Fettreihe.

Die wirklichen aromatischen Alkoholsäuren, welche den letzteren völlig correspondiren (s. z. B. Mandelsäure), enthalten offenbar ihr alkoholisches Hydroxyl nicht im Benzolkern, sondern in der Seitenkette, wie auch die aromatischen Alkohole.

Nomenclatur. Am rationellsten ist die Bezeichnung der aromatischen Säuren als Carbonsäuren der bezüglichen Stammkohlenwasserstoffe etc.; z. B. Phtalsäure = Benzoldicarbonsäure. Manche Namen, z. B. Xylylsäure (s. Tab. S. 396), sind abgeleitet vom Namen des Kohlenwasserstoffs, in den Carboxyl eingetreten ist; andere Namen, z. B. Mesitylsäure (s. Tab.), geben den Kohlenwasserstoff an, durch dessen Oxydation die Säure entstanden ist. Ein wichtiges Nomenclaturprincip beruht auf dem Umstande, dass man *fast von jeder wichtigeren Fettsäure durch Austausch von H gegen C₆H₅ aromatische Säuren ableiten kann*, z. B.:

CH₃-CO₂H, Essigsäure; C₆H₅-CH₂-CO₂H, Phenylessigsäure, so dass also zu den Säuren der Essigsäurereihe, der Glycolsäurereihe, der Bernsteinsäure-, Aepfelsäure- und Weinsäurereihe etc. analoge phenylirte Säuren existiren. So kann man z. B. die Atropasäure, C₆H₅-C $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$, als α-Phenylacrylsäure bezeichnen u. s. f.

Eigenschaften. Die aromatischen Säuren sind meist feste, krystallisirte Substanzen, in Wasser meist schwer löslich und daher aus den Lösungen der Salze durch Säuren meist fällbar, in Alkohol und Aether häufig leicht löslich. Die einfacheren unter ihnen sind unzersetzt sublimirbar oder destillirbar; complicirtere, zumal Phenolsäuren oder Polycarbonsäuren, spalten beim Erhitzen Kohlensäure ab, z. B. die Salicylsäure, C₆H₄(OH).CO₂H. Eine solche Kohlensäureabspaltung wird bei den unzersetzt flüchtigen Säuren z. B. durch Erhitzen mit Natronkalk bewirkt. Bei mehrbasischen Säuren können die Carboxyle successive abgespalten werden:



Vorkommen. Aromatische Säuren finden sich vielfach in der Natur, z. B. in vielen Harzen und Balsamen, und in Form stickstoffhaltiger Derivate (Hippursäure) im thierischen Organismus.

Bildungsweisen der aromatischen Säuren.

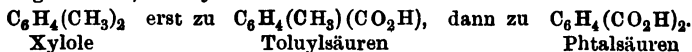
A. Der gesättigten Säuren.

1. Durch *Oxydation* der entsprechenden primären Alkohole oder Aldehyde; z. B. Benzoësäure aus Benzylalkohol (S. 384).

2. Durch *Oxydation* von Benzol-Homologen und allen denjenigen Verbindungen, welche sich von diesen durch in der Seitenkette eingetretene Substitutionen ableiten, ferner von allen Derivaten jener Verbindungen, welche noch an Stelle von Benzolwasserstoff Halogen, Nitro-, Sulfo- etc. -gruppen, Hydroxyl oder Carboxyl enthalten:

$C_6H_5(CH_3)$	gibt $C_6H_5(CO_2H)$,
$C_6H_4(CH_3)_2$	geben $C_6H_4(CO_2H)_2$,
$C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$	
$C_6H_3(CH_3)_2(C_2H_5)$	gibt $C_6H_3(CO_2H)_3$,
$C_6H_5CH_2(NH_2)$	" $C_6H_5(CO_2H)$,
$C_6H_4Cl(CH_3)$	" $C_6H_4Cl(CO_2H)$,
$C_6H_4(NO_2)(C_2H_5)$	" $C_6H_4(NO_2)(CO_2H)$,
$C_6H_3(OH)_2(CH_3)$	" $C_6H_3(OH)_2(CO_2H)$,
$C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$	" $C_6H_4(CO_2H)_2$,
$C_6H_5-CH=CH-CO_2H$	" $C_6H_5(CO_2H)$.

Sind mehrere Seitenketten vorhanden, so werden dieselben durch Chromsäure meist direct alle in Carboxyl verwandelt, während man durch verdünnte Salpetersäure den Uebergang stufenweise bewerkstelligen kann; so oxydirt sie z. B. die



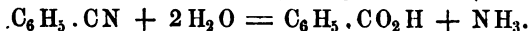
Xylole

Toluylsäuren

Phtalsäuren

Jedoch verhalten sich die drei Classen isomerer Benzolderivate mit zwei Seitenketten verschieden. Am leichtesten werden die *Para*-, dann die *Meta*-Verbindungen durch Chromsäure-Mischung zu Säuren oxydirt, die *Ortho*-Verbindungen aber werden dadurch völlig „verbrannt“ (S. 323) oder nicht angegriffen. Hingegen kann man letztere durch Salpetersäure oder Permanganat in normaler Weise oxydiren. Durch Eintritt einer negativen Gruppe (auch OH) wird die Oxydirbarkeit eines dazu in o-Stellung befindlichen Alkyls durch Chromsäure verhindert (siehe hierzu S. 376).

3. Durch Verseifung der zugehörigen Nitrile (S. 389):



Diese **Nitrile**, welche wie jene der Fettreihe aus den Ammoniaksalzen der Säuren dargestellt werden können, entstehen synthetisch:

a) Durch Destillation der Kalisalze der Sulfosäuren mit *Cyankalium* [oder gelbem Blutlaugensalz; ähnlich wie

die Nitrile der Fettsäuren aus den alkylschwefelsauren Salzen (s. S. 114) entstehen] (*Merz*):



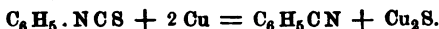
Nitrile sind in der Regel nicht aus Chlorbenzolen etc. durch Cyankalium darstellbar (s. S. 329).

Leichter wird das Halogen bei gleichzeitiger Gegenwart von Sulfogruppen, oder die Nitrogruppe in den Bromnitrobenzolen (B. 8, 1418) gegen Cyan ausgetauscht.

Das Benzylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{Cl}$, und alle in der Seitenkette substituierten Halogenkohlenwasserstoffe zeigen hingegen die normale leichte Austauschbarkeit des Halogens gegen Cyan:

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{Cl} + \text{KCN} = \text{KCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2 \cdot \text{CN} \text{ (Benzylcyanid)}$$

b) Aus den *Senfölen* durch Erhitzen mit Kupfer oder Zinkstaub (*Weith*):



c) Aus den (isomeren) *Isonitrilen* bei höherer Temperatur durch Umlagerung: ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NC} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN}$).

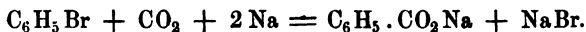
d) Aus den primären *Aminen*, indem man sie diazotirt und die Diazogruppe nach der „*Sandmeyer'schen Reaction*“ gegen Cyan ersetzt (s. S. 356); oder indem man sie zunächst in Senföle oder Isonitrile verwandelt und diese nach b) bzw. c) in Reaction bringt.

e) Aus den Aldehyden durch Darstellung ihrer Oxime (s. d.) und Wasserabspaltung aus diesen (mittels Acetylchlorid):

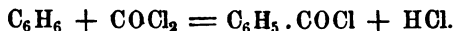


4. Synthesen durch Einwirkung von *Kohlensäure* oder *Derivaten* derselben:

a) Durch Einwirkung von Kohlensäure auf *Monobrombenzol* etc. bei Gegenwart von Natrium entsteht Benzoëssäure etc. (*Kekulé*):

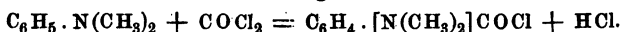


b) Durch Einwirkung von Phosgen, COCl_2 , oder auch Kohlensäure, auf *Benzol* oder seine Homologen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (*Friedel, Crafts*):

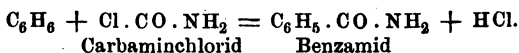


Hierbei entstehen zunächst Säurechloride, welche mit Wasser zu zersetzen sind. Sie können bei weiterer Einwirkung auf Benzol Ketone bilden (siehe Benzophenon).

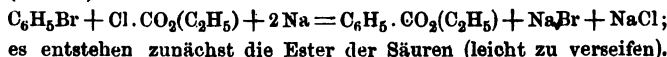
Besonders leicht wirkt Phosgen auf *tertiäre Amine*:



c) Durch Einwirkung von Carbaminchlorid, $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{Cl}$, auf Benzol (auch Phenol), bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entstehen *Säureamide*, welche leicht in die Säuren durch Verseifung überführbar sind (*Gattermann*, A. 244, 29):

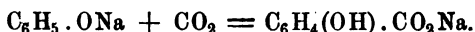


d) Durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von *bromirten Benzolen* und Chlorkohlensäureester (S. 266) (*Wurtz*):



es entstehen zunächst die Ester der Säuren (leicht zu verseifen).

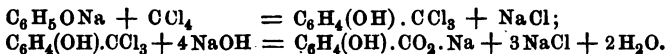
e) Durch Einwirkung von Kohlensäure auf erhitztes *Phenolnatrium* entstehen Phenolsäuren (*Kolbe*; s. S. 403):



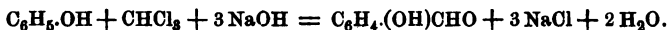
Bei mehrwerthigen Phenolen (z. B. Resorcin) genügt oft schon Erhitzen mit Kaliumbicarbonatlösung (B. 13, 930).

Analog wirkt Chlorkohlensäureester.

f) Durch Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf *Phenole* in alkalischer Lösung entstehen p-Oxysäuren (B. 10, 2185):



Analog entstehen bei Verwendung von Chloroform die Aldehyde dieser Oxysäuren (o- und p-):



Auch Methylenchlorid, CH_2Cl_2 , zeigt ein ähnliches Verhalten unter Bildung aromatischer Oxy-Alkohole.

g) Durch Erhitzen der *Sulfosäure*-Salze mit ameisensaurem Natron (*V. Meyer*):



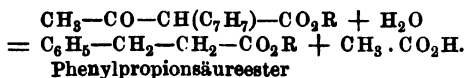
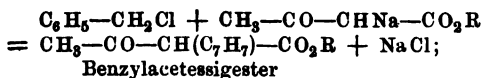
5. Acetessigester-, Malonestersynthesen etc.

a) Bildung von Phloroglucintricarbonsäureester aus Natrium-malonsäureester s. S. 319.

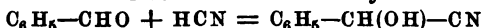
b) Bildung von Hydrochinondicarbonsäureester etc. aus Bernstein-säureäthylester oder Bromacetessigester s. S. 318.

c) Einwirkung von Acetessigester auf Phenole s. S. 395.

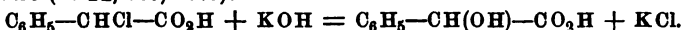
d) Auf in der Seitenkette substituierte Halogenderivate, z. B. Benzoylchlorid, reagiert Acetessigester *genau wie in der Fettreihe*, unter Bildung von complicirteren Ketonsäuren, welche wieder entweder „Säurespaltung“ oder „Ketonspaltung“ (S. 226 u. 227) erleiden können, z. B.:



6. Alkoholsäuren und Ketonsäuren entstehen nach genau denselben Methoden, wie in der Fettreihe (S. 208), z. B. die Mandelsäure aus Bittermandelöl durch Addition von Cyanwasserstoff:



und Verseifung des entstandenen Nitrils; oder aus α -Chlorphenylessigsäure (B. 14, 239, 1965):



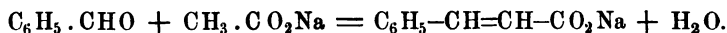
7. Durch Fäulniss von Eiweiss entstehen Hydroparacumarsäure, Hydrozimmtsäure, p-Oxyphenylessigsäure u. a. S.

B. Der ungesättigten Säuren.

1. Aus den *Monohalogensubstitutionsproducten* der gesättigten Säuren in normaler Weise (S. 170); desgleichen aus correspondirenden *Nitrilen*, primären *Alkoholen* etc. wie die gesättigten Verbindungen.

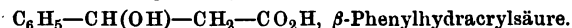
2. Nach der sogenannten *Perkin'schen Reaction* durch Einwirkung von aromatischen Aldehyden auf Fettsäuren.

Durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht z. B. Zimmtsäure:



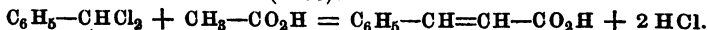
Das Essigsäureanhydrid wirkt wasserentziehend, ohne an der Reaction sonst Theil zu nehmen (s. Ann. 216, 101).

Intermediär entstehen durch eine der „Aldolcondensation“ (S. 140) ähnliche Reaction Oxyssäuren, z. B. hier:

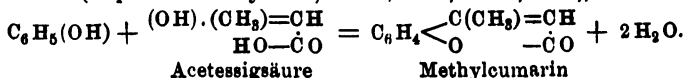


Diese Reaction tritt auch mit den Oxyaldehyden und den Homologen der Essigsäure, ferner mit zweibasischen Säuren ein.

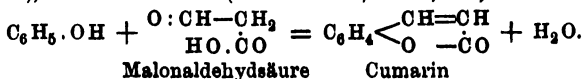
3. Analog entsteht Zimmtsäure durch Einwirkung von Benzalchlorid auf Natriumacetat (*Caro*):



4. Durch Einwirkung von *Acetessigester* auf *Phenole* bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure entstehen ungesättigte Phenolsäuren (resp. deren Anhydride; B. 16, 2119; B. 17, 2191), z. B.:



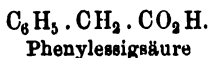
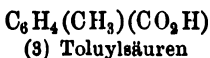
4a. In analoger Weise wirkt *Aepfelsäure* auf *Phenole* bei Gegenwart von Schwefelsäure ein, wobei erstere wahrscheinlich als Halbaldehyd der Malonsäure, $\text{CHO}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ (= Aepfelsäure $-\text{CO}_2\text{H}_2$, s. S. 222), in Reaction tritt (v. Pechmann, B. 17, 929):



A. Einbasische aromatische Säuren.

(Uebersichtstabelle s. f. S.)

Constitution und Isomeren. Die Isomeriefälle bei den aromatischen Säuren sind leicht abzuleiten. *Ein Isomeres der Benzoësäure* ist *weder bekannt noch möglich*. Vom Toluol hingegen können Carbonsäuren $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ sich ableiten durch Eintritt von Carboxyl entweder in den Benzolkern oder in die Seitenkette:



Das Verhalten bei der Oxydation giebt über die Constitution dieser Säuren leicht Aufschluss; die ersteren gehen dabei in Phtalsäuren, die letzteren in Benzoësäure über.

Von Säuren $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ sind schon sehr viele Isomere bekannt (siehe Tab. a. v. S.). Die Hydrozimmtsäure und Hydratropasäure sind Phenylpropionsäuren, erstere β -, letztere α -, entsprechend den beiden Milchsäuren; hier *wiederholen* sich also die *Isomerieverhältnisse* der *Fettsäuren*. Die Alphaxylylsäuren, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H} \end{array}$, und Aethylbenzoësäuren, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$, stehen in ähnlicher Beziehung zu einander wie Acetessigsäure, $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$, und Propionylameisensäure, $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CO}-\text{CO}_2\text{H}$; sie werden alle zu Phtalsäuren oxydirt. Die Mesitylensäure endlich und ihre Isomeren sind Dimethylbenzoësäuren, und oxydirbar zu Benzoltricarbonsäuren.

Wie leicht abzuleiten, sind isomer mit der Cuminsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (*p*-Isopropylbenzoësäure), zunächst *p*-Normalpropylbenzoësäure und

U e b e r
über die einbasischen

1. Einwerthige gesättigte Säuren		Sm.-P
C_7 { Benzoësäure	$C_6H_5-CO_2H$	121
$C_8H_5O_2$ { Phenylessigsäure	$C_6H_5-CH_2-CO_2H$	76
$C_8H_5O_2$ { o-, m-, p-Toluylsäure	$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ CO_2H \end{matrix} \begin{cases} o- \\ m- \\ p- \end{cases}$	102
		110
		180
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Hydrozimmersäure} \\ \text{Hydratropasäure} \end{array} \right.$	$C_6H_5-CH_2-CH_2-CO_2H$	49
	$C_6H_5-CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CO_2H \end{matrix}$	Oel
$C_9H_{10}O_2$ { Alphaxylylsäuren	$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2-CO_2H \end{matrix} \begin{cases} o- \\ m- \\ p- \end{cases}$	89
		61
		91
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Aethylbenzoësäure} \\ \text{Mesitylensäure . . . (1, 3, 5)} \\ \text{Xylylsäure (1, 2, 4)} \\ \text{Paraxylylsäure . . . (1, 3, 4)} \end{array} \right.$	$C_6H_4 < \begin{matrix} C_2H_5 \\ CO_2H \end{matrix} \begin{cases} o- \\ p- \end{cases}$	68 112 166 163
C_{10} { Cuminsäure (1, 4, iso-) etc.	$C_6H_3 < \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ CO_2H \end{matrix}$	126
	$C_6H_4 < \begin{matrix} C_3H_7 \\ CO_2H \end{matrix}$	116
2. Einwerthige ungesättigte Säuren		
$C_9H_5O_2$ { Zimmersäure	$C_6H_5-CH=CH-CO_2H$	133
$C_9H_5O_2$ { Atropasäure	$C_6H_5-C < \begin{matrix} CH_2 \\ CO_2H \end{matrix}$	106
C_9 { Phenylpropionsäure	$C_6H_5-C \equiv C-CO_2H$	136
6. Ungesättigte Phenolsäuren		
$C_9H_5O_3$ { Cumarsäure (o-, p-) etc.	$C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ CH=CH-CO_2H \end{matrix} \begin{cases} o- \\ p- \end{cases}$	208
		206

¹⁾ 1, 3, 5 etc., CO_2H in 1.

s i c h t

aromatischen Säuren

3. Zweiwerthige gesättigte Phenolsäuren		Sm.-P.
$C_7H_6O_3$ { Salicylsäure (1, 2) }	$C_6H_4 < \begin{smallmatrix} OH \\ CO_2H \end{smallmatrix}$ { o- m- p- }	155 200 210
[Anissäure (1, 4)	$C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$	184
C_8 { Oxytoluylsäuren etc.	$C_6H_3(CH_3) < \begin{smallmatrix} OH \\ CO_2H \end{smallmatrix}$	—
C_9 { Hydroparacumarsäure (1, 4) (Tyrosin (1, 4) etc.	$C_6H_4 < \begin{smallmatrix} OH \\ CH_2 - CH_2 - CO_2H \end{smallmatrix}$ $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} OH \\ CH_2 - CH < \begin{smallmatrix} NH_2 \\ CO_2H \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$	128 —

4. Zweiwerthige ges. Alkohol- und Ketonsäuren

C_8 { Mandelsäure	$C_6H_5 - CH(OH) - CO_2H$	118
C_9 { Tropasäure	$C_6H_5 - CH < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot OH \\ CO_2H \end{smallmatrix}$	117
C_8 { Benzoylameisensäure	$C_6H_5 - CO - CO_2H$	65
C_9 { Benzoylessigsäure	$C_6H_5 - CO - CH_2 - CO_2H$	103

5. Drei- und mehrwerthige Phenolsäuren

C_7 { Protocatechusäure (1:3:4) [Vanillinsäure	$C_6H_3(OH)_3(CO_2H)$ $C_6H_3(OH)(O \cdot CH_3)(CO_2H)$	199 207
C_8 { Orsellinsäure [Gallussäure	$C_6H_2(CH_3)(OH)_2(CO_2H)$ $C_6H_2(OH)_3(CO_2H)$	176 222
C_7 [Tannin (Chinasäure etc.	$C_{14}H_{10}O_9$ $C_6H \cdot (H_6)(OH)_4(CO_2H)$	— 162

die entsprechenden o- und m-Verbindungen, dann Methyläthylbenzoësäuren, Trimethylbenzoësäuren, Phenylbuttersäuren (so viele, als Oxybuttersäuren existiren, s. S. 209), u. s. f.

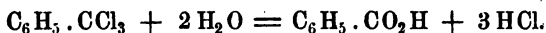
Unter den ungesättigten Säuren sind isomer z. B. Zimmtsäure und Atropasäure (analog β - und α -Chloracrylsäure, S. 174).

Weiter sind isomer die Oxytoluylsäuren, $C_6H_5(CH_3)(OH)(CO_2H)$, mit der Mandelsäure, $C_6H_5-CH(OH)-CO_2H$, von denen die ersteren oxydirbar sind zu $C_6H_5(OH)(CO_2H)_2$ (Oxyphthalsäuren, s. S. 413), letztere hingegen Benzoësäure giebt; ferner die Hydrocumarsäuren, $C_9H_{10}O_3$, mit der Tropasäure. Erstere gehen durch Oxydation in Oxybenzoësäuren, letztere in Benzoësäure über.

1. Einwerthige gesättigte Säuren.

Benzoësäure.

Benzoësäure, $C_6H_5 \cdot CO_2H$. Entdeckt 1608 im Benzoëharz; dargestellt aus Harn 1785 von *Scheele*. Die Zusammensetzung wurde 1832 von *Liebig* und *Wöhler* ermittelt (classische Untersuchung). Findet sich in der Natur im Benzoëharz, aus welchem sie durch Sublimation gewonnen werden kann („Acidum benzoicum ex resina“). Ferner im Drachenblutharz, Perubalsam, Tolubalsam, im Castoreum, in den Preisselbeeren. In Verbindung mit Glycoll ist sie als Hippursäure (s. f. S.) im Pferdeharn enthalten, und resultirt aus dieser beim Kochen mit Salzsäure („acidum benzoicum ex urina“). Wird technisch („ac. benz. e toluole“) gewonnen als Nebenproduct bei der Darstellung des Bittermandelöls aus Benzylchlorid oder Benzalchlorid, sowie durch Erhitzen von Benzotrichlorid mit Wasser auf höhere Temperatur:



Ist auch im Steinkohlentheer enthalten. — Weisse glänzende Blättchen oder flache Nadeln. Sm.-P. 121^0 , S.-P. 250^0 . Leicht sublimirbar und mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Dämpfe haben einen eigenthümlichen, zum Niessen und Husten reizenden Geruch. In heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Beim Erhitzen mit Kalk entstehen Benzol und Kohlensäure. Verwendung in der Medicin und Anilinblaufabrikation. Bildet schön krystallisirende Salze, z. B. Kaliumbenzoat, $C_6H_5 \cdot CO_2K + \frac{1}{2} H_2O$, und Calciumbenzoat, $(C_6H_5 \cdot CO_2)_2Ca + 3 H_2O$ (glänzende Prismen oder Nadeln).

Chlor-, Nitro-, Amido- und Sulfobenzoësäuren.

Der Wasserstoff der Benzoësäure ist durch Halogen ersetzbar, unter Bildung von z. B. $C_6H_4Cl.CO_2H$, **Chlorbenzoësäure**. Bei Bildung der Monosubstitutionsproducte nimmt das Halogen zum Carboxyl die *Metastellung* ein. Salpetersäure nitriert leicht (am besten als Salpeterschwefelsäure), wobei hauptsächlich **Meta-Nitrobenzoësäure** neben weniger o- und sehr wenig p-Säure entsteht.

Die durch Reduction entstehenden **Amidobenzoësäuren**, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} < NH_2 \\ CO_2H \end{smallmatrix}$, sind gleichzeitig Basen und Säuren, und daher dem Glycocoll in ihrem chemischen Charakter ähnlich. Bezüglich ihrer Constitution siehe auch S. 307.

Mit salpetriger Säure liefern sie **Diazobenzoësäuren**, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} < N=N \\ CO_2 \end{smallmatrix}$, welche den Diazobenzolsulfosäuren entsprechen.

Die o-Amidobenzoësäure, **Anthranilsäure**, wird auch durch Oxydation von Indigo gewonnen; sie bildet (im Gegensatz zur m- und p-Säure) ein inneres Anhydrid, das **Anthranil**, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} < CO \\ NH \end{smallmatrix}$.

Diamidobenzoësäuren, $C_6H_3(NH_2)_2(CO_2H)$, s. S. 312.

Die **Sulfobenzoësäuren**, $C_6H_4(SO_3H)(CO_2H)$, sind zweibasische Säuren. Ein Ammoniakderivat der o-Sulfobenzoësäure ist das „**Saccharin**“, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} SO_3 \\ CO \end{smallmatrix} > NH$, ein mit dem Phtalimid vergleichbares Säureimid. Es bildet ein weisses krystallinisches Pulver, ist fast 300 mal süsser als Rohrzucker, und wird daher als Zuckerersatz verwendet.

Benzonitril.

Benzonitril, $C_6H_5.CN$ (s. S. 391), ist ein nach Bittermandelöl riechendes, bei 191^0 siedendes Oel. Darstellung: Aus Benzamid durch Phosphorpentachlorid (s. S. 186) oder durch Destilliren von Benzoësäure mit Sulfocyanammonium. Besitzt alle Eigenschaften eines Nitrils: vereinigt sich langsam mit nascirendem Wasserstoff (zu Benzylamin), leicht mit Halogenwasserstoff (zu Imidchlorid, S. 186), mit Aminen zu Amidinen (s. S. 188 und A. 192, 1), mit Hydroxylamin zu Amidoximen (S. 189) u. s. f.

Säuren $C_8H_8O_2$.

1. Die drei **Toluylsäuren**, $C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$, sind aus den drei Xylole darstellbar. Mit ihnen ist isomer die

2. **Phenylelessigsäure**, α -**Toluylsäure**, $C_6H_5.CH_2.CO_2H$ (Cannizzaro 1855). Entsteht synthetisch aus Benzylchlorid und Cyan-

kalium, wobei zunächst **Benzoycyanid**, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$ (S.-P. 232⁰, s. S. 392), gebildet wird. Glänzende Blättchen, Sm.-P. 76⁰, S.-P. 262⁰.

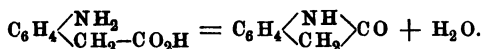
Unterscheidet sich charakteristisch von ihren Isomeren durch das Verhalten bei der Oxydation (s. S. 395).

Sie ist sowohl im Benzolkern als auch in der Seitenkette substituierbar. In letzterem Falle entstehen z. B.:

Phenylchloroessigsäure, $C_6H_5-CHCl-CO_2H$, und

Phenylamidoessigsäure, $C_6H_5-CH(NH_2)-CO_2H$,

Verbindungen, welche durchaus den Charakter der Monochloroessigsäure und der Amidoessigsäure besitzen. Isomer mit der Phenylamidoessigsäure sind die drei **Amidophenylessigsäuren**, $C_6H_4(NH_2)-CH_2-CO_2H$, von denen die o-Säure wegen ihrer nahen Beziehung zur Indigogruppe interessant ist. Sie existiert nicht in freier Form, sondern geht bei der Abscheidung in ihr inneres Anhydrid, das Oxindol (S. 417), über:



Eine solche innere Anhydridbildung ist bei derartigen Ortho-Verbindungen (im Gegensatz zu den m- und p-Verbindungen) sehr häufig zu beobachten (siehe Indol). Sie kann im vorliegenden Falle der Theorie nach in zweierlei Weise erfolgen, indem entweder ein Wasserstoffatom des Amids mit OH, oder indem beide Amidwasserstoffatome mit O austreten. Diese beiden Fälle sind von *Baeyer* als „*Lactambildung*“ und „*Lactimbildung*“ unterschieden worden.

Das Oxindol ist ein Lactam, während das Isatin, $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{C} \cdot \text{OH}$ (s. S. 416), ein Lactim der o-Amidophenylglyoxylsäure (S. 407) ist.

Sowohl ein Lactam wie ein Lactim enthalten leicht ersetzbaren Wasserstoff; derselbe befindet sich in ersterem Falle in der Imidgruppe, in letzterem im Hydroxyl.

Sind die durch Eintritt von Alkyl an Stelle dieses Wasserstoffatoms entstehenden Verbindungen sehr beständig, so ist in ihnen das Alkyl an Stickstoff gebunden, sie sind Derivate der Lactame; sind sie aber leicht verseifbar, so sind sie Aether der Lactime, ihr Alkyl ist an Sauerstoff gebunden.

Säuren $C_9H_{10}O_2$ (s. Tab. S. 396).

1. **Dimethylbenzoesäuren**, $C_6H_3(CH_3)_2(CO_2H)$ (Xylolcarbonsäuren). Sechs möglich, vier bekannt.

Mesitylsäure entsteht durch Oxydation des Mesitylens, **Xylylsäure** und **Paraxylylsäure** durch die des Pseudocumols. Mit ihnen sind isomer die

2. **Phenylpropionsäuren**, $C_6H_5-C_2H_4-CO_2H$. Können entweder α - oder β -Derivate der Propionsäure sein.

Die β -**Phenylpropionsäure**, **Hydrozimmtsäure**, $C_6H_5-CH_2-CH_2-CO_2H$, entsteht aus Zimmtsäure durch Natrium-

amalgam, und bei der Fäulniss von Eiweissstoffen. Feine Nadeln. Sm.-P. 48°, S.-P. 280°.

Man kennt viele Substitutionsproducte etc., unter denen das

o-Nitrosimmtsäuredibromid, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NO_2 \\ \diagup \\ CHBr-CHBr-CO_2H \end{smallmatrix}$, zum

Indigo in naher Beziehung steht (s. S. 415). Derivate der Hydrozimmtsäure sind auch die **Phenyl- α -amidopropionsäure** (Phenylalanin), $C_6H_5-CH_2-CH(NH_2)-CO_2H$, und die **Phenyl- β -amidopropionsäure**, $C_6H_5-CH(NH_2)-CH_2-CO_2H$, welche beide synthetisch darstellbar sind und von denen die erstere bei der Fäulniss des Eiweisses, wie beim Keimen von z. B. *Lupinus luteus* entsteht.

Die isomere **o-Amidohydrozimmtsäure**, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH_2 \\ \diagup \\ C_2H_4-CO_2H \end{smallmatrix}$, ist nicht beständig, sondern geht sofort in ihr „Lactam“ (S. 401), Hydrocarbostyryl, C_9H_9ON , ein Chinolinderivat, über.

Die **α -Phenylpropionsäure**, **Hydratropasäure**, $C_6H_5-CH(CH_3)-CO_2H$, wird durch Wasserstoffzufuhr zur Atropasäure (s. f. S.) erhalten. Flüssig, mit Wasserdämpfen flüchtig.

Säuren $C_{10}H_{12}O_2$.

Cuminsäure, **p-Isopropylbenzoësäure**, $C_6H_4(C_3H_7)(CO_2H)$, wird aus dem Römisch-Kümmelöl durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten (jenes Oel enthält neben Cymol ihren Aldehyd, Cuminol s. S. 386). Aus Cymol entsteht sie durch Oxydation im thierischen Organismus. Hierbei wird die Propyl- in die Isopropylgruppe umgewandelt. Blättchen; Sm.-P. 116°, siedet unzersetzt; bildet mit Kalk destillirt Cumol.

Isomer: **Normalpropylbenzoësäure**. Siehe S. 327, Z. 18.

2. Einwerthige ungesättigte Säuren.

1. **Zimmtsäure**, $C_9H_8O_2$, $= C_6H_5-CH=CH-CO_2H$ (*Trommsdorff* 1780), findet sich im Peru- und Tolubalsam wie im Storax. Darstellung nach S. 394. Nadeln oder Prismen, in heissem Wasser leicht löslich. Sm.-P. 133°, S.-P. 300°. Wird beim Schmelzen mit Kali in Benzoësäure und Essigsäure gespalten, und geht auch durch Oxydation in erstere über. Liefert Salze, Ester etc.; auch Additionsproducte, z. B. **Zimmtsäuredibromid**, $C_6H_5-CHBr-CHBr-CO_2H$; ferner vermögen in den Benzolkern wieder Cl, Br, NO_2 , NH_2 etc. einzutreten. So entstehen durch Nitriren der Zimmtsäure die

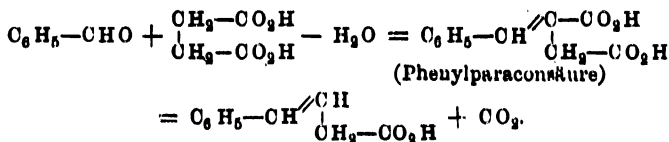
o- und p-Nitrozimmtsäure, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NO_2 \\ \diagup \\ CH=CH-CO_2H \end{smallmatrix}$, deren erstere von Wichtigkeit ist wegen ihrer Beziehung zum Indigo

(s. d.). Durch Reduction liefert sie **o-Amidosimmtsäure**, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{<} \end{smallmatrix} \text{CH=CH-CO}_2H$ (gelbe, feine Nadeln), welche durch Abspaltung von Wasser sehr leicht in ihr Lactim Carbostryril (= α -Oxychinolin, s. d.) übergeht.

Das Radical der Zimmtsäure ($C_6H_5-\text{CH=CH-CO}$) heisst „*Cinnamyl*“; die Gruppe ($C_6H_5-\text{CH=CH}$) dagegen „*Cinnamenyl*“.

2. **Atropasäure**, $C_9H_9O_3$, ist ein Spaltungsproduct des Atropins. Monokline Tafeln. Mit Wasserdämpfen destillirbar. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Ameisensäure und α -Toluylsäure.

3. (γ)-**Phenylisocrotonsäure**, $C_6H_5-\text{CH=CH-CH}_2\text{-CO}_2H$, entsteht beim Erhitzen von Benzaldehyd mit bernsteinsaurem Natron und Essigsäureanhydrid (nach *Perkin sen.*):



Interessant wegen ihres Uebergangs in α -Naphthol (s. d.).

4. **Phenylpropioisäure**, $C_9H_8O_2$, = $C_6H_5-C\equiv C-CO_2H$ (*Glaser* 1870), entsteht aus Zimmtsäureäthylester durch Addition von Brom, und Erhitzen des gebildeten Dibromids, $C_6H_5-CHBr-CHBr-CO_2C_2H_5$, mit alkoholischem Kali (so wie Aethylen durch Brom in Aethylenbromid und dies durch Kali in Acetylen verwandelt wird). Lange glänzende Nadeln, sublimirbar. Sm.-P. 186 bis 187°.

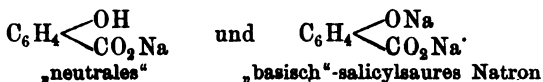
Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 120° in Kohlensäure und Phenylacetylen (S. 328). Reducirbar zu Hydrozimmtsäure.

o-Nitrophenylpropioisäure, (*Bayer*), $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{<} \end{smallmatrix} \text{C}\equiv\text{C-CO}_2H$, wird analog aus o-Nitrozimmtsäureäthylester gewonnen (A. 212, 140). Wird technisch verwendet wegen ihrer Beziehung zum Indigo (siehe S. 415). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in o-Nitrophenylacetylen und Kohlensäure.

8. Zweiwertige (gesättigte) Phenolsäuren.

Bildungsweisen s. S. 393; auch z. B. durch Oxydation der Homologen des Phenols und der Oxyaldehyde, welche Oxydation durch Schmelzen mit Alkalien bewirkt werden kann.

Die Phenolsäuren bilden sowohl als Carbonsäuren wie als Phenole Salze, so z. B. die Salicylsäure die zwei Arten von Salzen:



Ersteres Salz ist gegen Kohlensäure beständig, letzteres wird als Salz eines Phenols in wässriger Lösung durch diese Säure zerlegt und in ersteres übergeführt. Gegen Natriumcarbonat verhalten sich also die zweiwerthigen Phenolsäuren wie einbasische Säuren. Ersetzt man die beiden Wasserstoffatome gegen Alkyl, so entstehen Verbindungen wie

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$, welche durch Kochen mit Kali nur halbseitig verseift werden [z. B. zu $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$]. Solche Aethersäuren zeigen ganz den Charakter einbasischer Säuren; ihr Alkoholradical wird erst durch Jodwasserstoff bei höherer Temperatur eliminirt (s. S. 371).

Die o-Oxysäuren ($\text{CO}_2\text{H}:\text{OH} = 1:2$) sind im Gegensatze zu ihren Isomeren mit Wasserdämpfen flüchtig, werden durch Eisenchlorid violett oder blau gefärbt und sind leicht in Chloroform löslich.

Die m-Oxysäuren sind beständiger wie die o- und p-Verbindungen; während die meisten der letzteren beim raschen Erhitzen oder durch concentrirte Salzsäure bei 220° in Kohlensäure und Phenole zerfallen, bleiben jene unverändert.

Die Phenolsäuren sind durch Halogen oder Salpetersäure weit leichter in Substitutionsproducte etc. überführbar als die einwerthigen einbasischen Säuren (so wie die Phenole weit leichter angreifbar sind als die Benzolkohlenwasserstoffe).

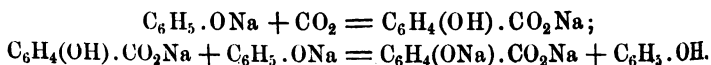
Oxybenzoësäuren, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$.

1. Salicylsäure, o-Oxybenzoësäure ($\text{CO}_2\text{H}:\text{OH} = 1:2$).

Entdeckt 1839 von Piria.

Vorkommen in den Blüthen von Spiraea Ulmaria, als Methyl-ester im Wintergrünöl (S. 85) etc. Entsteht durch Oxydation des Saligenins etc. (S. 387), beim Schmelzen von Cumarin, Indigo, o-Kresol etc. mit Kali; durch Diazotirung der o-Amidobenzoësäure u. s. f. Weiteres s. S. 393.

Darstellung. a) Man erhitzt Phenolnatrium in einem Strome von Kohlensäure auf 180 bis 220° (Kolbe, Ann. 113, 125; 115, 201 etc.). Dabei destillirt die Hälfte des Phenols über und es resultirt basisch salicylsaures Natron:



Verwendet man statt Phenolnatrium Phenolkalium, so entsteht bei niedriger Temperatur (150°) auch Salicylsäure, bei höherer Temperatur (220°) aber die isomere Para-Oxybenzoësäure. Analog zersetzt sich neutrales salicylsaures Kali, $C_6H_4(OH)CO_2K$, bei 220° in Phenol und basisch p-oxybenzoësaures Kali.

b) Man erhitzt Kohlensäure mit Phenolnatrium in geschlossenen Gefässen auf 130° , wobei neutrales salicylsaures Natron entsteht (Schmitt, B. 20, R. 302). Zwischenproduct ist phenolkohlensaures Natron, $C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot ONa$ (S. 372).

Farblose, vierseitige monokline Prismen, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Sm.-P. 155° . Sublimirbar, aber bei raschem Erhitzen in Kohlensäure und Phenol zerfallend. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung violett. Wichtiges Antisepticum. Bildet zwei Reihen von Salzen (das basische Kalksalz ist in Wasser unlöslich); ferner zwei Arten von Derivaten: erstens als Säure Chloride, Ester etc., zweitens als Phenol Methyläther etc., z. B. Aethylsalicylsäure, $C_6H_4(O \cdot C_2H_5)CO_2H$ (s. S. 370).

Salol, Salicylsäure-phenyläther, $C_6H_4(OH) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$, entsteht durch Einwirkung von Phosgen auf ein Gemisch von Salicylsäure und Phenol (B. 20, R. 351). Weisse Krystalle. Wirkt antiseptisch. Mit anderen Phenolen entstehen analoge Salole. — Beim Erhitzen des Natriumsalzes des Salols auf 300° entsteht unter Umlagerung das Natriumsalz der isomeren Phenylsalicylsäure, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} OC_6H_5 \\ COONa \end{smallmatrix}$ (B. 21, 501).

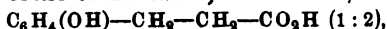
2. m-Oxybenzoësäure resultirt aus m-Amidobenzoësäure durch Diazotirung. Mikroskopische Blättchen, in heissem Wasser leicht löslich; sublimirt unzersetzt. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung nicht.

3. p-Oxybenzoësäure. Monokline Prismen (+ $1 H_2O$). Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung nicht. Ihr Methyläther, die

Anissäure, $C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$, wird durch Behandeln von p-Oxybenzoësäure mit Methylalkohol, Kali und Jodmethyl, und Verseifung des zunächst gebildeten Dimethyläthers dargestellt. Entsteht auch durch Oxydation von Anisöl. Schöne rhombische Prismen. Ist zufolge der Esterificirung des Phenolhydroxyls nicht den Phenolsäuren, sondern den einbasischen Säuren ähnlich, siedet z. B. unzersetzt. Uebergang in Anisol s. S. 371.

Säuren $C_8H_8O_3$.

p-Oxyphenylessigsäure, $C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, ist im Harn enthalten und auch bei der Fäulniss von Eiweiss beobachtet worden. Flache Nadeln. Wird durch Eisenchlorid schmutzigrün gefärbt.

Säuren $C_9H_{10}O_3$.1. **Hydro-ortho-cumarsäure, Melilotsäure,**

kommt in *Melilotus officinalis* vor und entsteht durch Reduction des Cumarins.

2. Die isomere **Hydro-para-cumarsäure** (1:4) entsteht bei der Fäulniss des Tyrosins (s. u.). Monokline Krystalle. Sm.-P. 128° .

Tyrosin, β -Oxyphenylalanin,

findet sich in altem Käse (*τυρός*), in der Pankreasdrüse, der kranken Leber, der Melasse etc., und entsteht aus Eiweiss, Horn etc. durch Kochen mit Schwefelsäure oder durch Pankreasverdauung oder Fäulniss. Feine seideglänzende Nadeln.

Synthese: A. 219, 161. Giebt nach dem Sulfuriren und Neutralisiren mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

4. **Alkoholsäuren und Ketonsäuren.**

Die einbasischen aromatischen *Alkoholsäuren*, welche nach S. 390 gleichzeitig den Charakter von Säuren und wirklichen Alkoholen besitzen, enthalten das alkoholische Hydroxyl in der Seitenkette, wie schon daraus hervorgeht, dass es bei der Oxydation der Seitenkette mit eliminirt wird.

Sie nähern sich in ihrem Verhalten sehr den Alkoholsäuren der *Fettreihe*, als deren phenylirte etc. Derivate sie erscheinen; zugleich leiten sich von ihnen als Benzolderivaten wieder Nitroproducte etc. ab (wenn solche auch wegen der leichten Oxydirbarkeit der Alkoholsäuren oft nicht direct darstellbar sind). Von den Phenolsäuren unterscheiden sie sich durch eine grössere Löslichkeit in Wasser, Nichtflüchtigkeit und geringere Beständigkeit; als Alkohole können manche Wasser abspalten und ungesättigte Säuren bilden (die Phenolsäuren nie!), sich mit Bromwasserstoff etc. esterificiren unter Bildung von halogensubstituirten Säuren etc. Ferner sind sie durchaus einbasische Säuren.

Die Alkoholsäuren können primär, secundär oder tertiär sein (s. S. 210). Die tertiären vermögen zuweilen direct aus solchen Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$, welche ein tertiäres Wasserstoffatom ($\equiv CH$) enthalten, durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat zu entstehen.

Für die *Ketonsäuren* gilt ganz Entsprechendes. Als Ketone sind sie reducirbar zu Alkoholen, nämlich den obigen (secundären) Alkoholsäuren; ferner reagiren sie mit Hydroxylamin etc.

Natürlich sind auch mehrbasische Alkoholsäuren etc. denkbar; desgl. Phenolalkoholsäuren (gleichzeitig Phenol und Alkoholsäure) u. s. f.

1. **Mandelsäure, Phenylglycolsäure**, $C_6H_5-CH(OH)-CO_2H$ (1835), entsteht aus Amygdalin beim Erhitzen mit Salzsäure, und synthetisch durch Verseifung des Benzaldehyd-cyanhydrins, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CN$ (S. 385; s. a. S. 139). Glänzende Krystalle, Sm.-P. 133°; in Wasser ziemlich leicht löslich.

Existirt in mehreren optisch verschiedenen Modificationen (vergl. B. 16, 1565 und 2721). Sie ist vergleichbar mit der Milchsäure, $CH_3-CH(OH)-CO_2H$; wie diese liefert sie durch Oxydation Ameisensäure (daneben Benzoesäure); durch Reduction mit Jodwasserstoff entsteht Phenyllessigsäure (wie Propionsäure aus Milchsäure).

Eine o-Amido-mandelsäure ist die **Hydrindinsäure**, $C_8H_4(NH_2)-CH(OH)-CO_2H$, deren Lactam das Dioxindol (S. 417) ist.

2. **o-Oxymethylbenzoesäure**, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot OH \\ CO \cdot OH \end{smallmatrix}$ (isomer Mandelsäure), ist eine in freier Form unbeständige Säure, welche als Ortho-Verbindung leicht in ihr inneres Anhydrid, das **Phtalid**, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} O$, übergeht. Letzteres ist ein δ -Lacton (s. S. 218); es entsteht durch Reduction der Phtalsäure. Nadeln oder Tafeln. Unzersetzt sublimirbar.

3. **Tropasäure**, $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5-CH \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot OH \\ CO_2H \end{smallmatrix}$, wird neben Tropin aus Atropin (s. d.) durch Kochen mit Barytwasser erhalten (feine Prismen) und geht beim Erwärmen mit Tropin und Salzsäure wieder in Atropin über. Sie ist eine α -Phenyl- β -Oxypropionsäure.

Von den *Phenyl- α -oxypropionsäuren* heisst die α -Verbindung, $CH_3-CH(OH)(C_6H_5)-CO_2H$, **Atrolactinsäure** (darstellbar aus Atropasäure), die β -Säure, $C_6H_5-CH_2-CH(OH)-CO_2H$, kurzweg „**Phenylmilchsäure**“. Letztere steht zur Zimmtsäure in gleicher Beziehung wie die Milchsäure zur Acrylsäure.

4. **Benzoylameisensäure, Phenylglyoxylsäure**, $C_6H_5-CO-CO_2H$, entsteht synthetisch aus Benzoylcyanid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CN$ (S. 399), durch Verseifung mit kalter, rauchender Salzsäure (*Claisen* 1877), und auch aus Mandelsäure durch vorsichtige Oxydation. Allmählig erstarrendes, nicht unzersetzt destillirendes Oel. Reagirt ähnlich dem Isatin mit thiophenhaltigem Benzol und Schwefelsäure. Zeigt die normalen Reactionen der Ketonsäuren.

Die **o-Nitrobenzoylameisensäure**, $C_6H_4(NO_2)-CO-CO_2H$ (aus o-Nitrobenzoylcyanid dargestellt), liefert bei der Reduction die **o-Amidobenzoylameisensäure, Isatinsäure**, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH_2 \\ CO-CO_2H \end{smallmatrix}$

(weisses Pulver), welche beim Erwärmen ihrer Lösung in das innere Anhydrid (Lactim) Isatin, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown CO-C \end{smallmatrix} (OH)$ (s. d. u. S. 401), übergeht.

5. **Benzoylessigsäure**, $C_6H_5-CO-CH_2-CO_2H$ (Baeyer), ist ein vollständiges Analogon der Acetessigsäure und wie diese in der verschiedensten Art zu Synthesen verwendbar. Man erhält sie in Form des (in kalter Natronlauge löslichen) Aethylesters durch Auflösen von Phenylpropionssäureäthylester in concentrirter Schwefelsäure und Eingiessen der Lösung in Wasser (B. 16, 2128), ferner durch Einwirkung von Essigäther auf Benzoesäureäthylester bei Gegenwart von Natriumäthylat (Claisen-Lowman, B. 20, 651). Krystallinisch, Sm.-P. 85 bis 90°. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid schön violett gefärbt. Geht leicht unter Kohlensäure-Abspaltung in Acetophenon, $C_6H_5-CO-CH_3$, über.

5. Drei- und mehrwerthige einbasische Phenolsäuren.

Dioxybenzoësäuren, $C_6H_3(OH)_2CO_2H$.

Es sind sechs Dioxybenzoësäuren möglich und bekannt. Eine derselben leitet sich vom Hydrochinon, zwei vom Brenzcatechin, drei vom Resorcin ab; man nennt sie entsprechend *Hydrochinoncarbonsäure*, *Brenzcatechin-carbonsäuren* (ν und α) und *Resorcylsäuren* (α , β , γ).

1. **Protocatechusäure**, $(CO_2H:OH:OH = 1:3:4)$, wird aus verschiedenen Harzen (Catechu-, Benzoëharz, Kino) durch schmelzendes Alkali gewonnen. Synthetisch erhält man sie z. B. aus Brenzcatechin, $C_6H_4(OH)_2$, beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat (neben der Säure 1:2:3). Glänzende, in Wasser leicht lösliche Nadeln oder Blättchen, deren Lösung durch Eisenchlorid grün, dann auf Zugabe von sehr wenig Soda blau, dann roth gefärbt wird. Besitzt, wie Brenzcatechin, reducirende Eigenschaften.

Ihr Monomethyläther ist die durch Oxydation des Vanillins (S. 388) entstehende **Vanillinsäure**, $C_6H_3 \begin{smallmatrix} 1 \\ (CO_2H) \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 3 \\ (O.CH_3) \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 4 \\ (OH) \end{smallmatrix}$.

Ihr Dimethyläther ist die **Veratrumsäure**, $C_6H_3(CO_2H)(OCH_3)_2$, des Sabadillsamens (Veratrum Sabadilla); ihr Methylenäther die **Piperonylsäure**, $C_6H_3(CO_2H) \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} CH_2$, welche u. A. durch Oxydation der Piperinsäure (S. 411) sich bildet.

2. **Hydrochinoncarbonsäure** (1:2:5), entsteht aus Hydrochinon und Kaliumbicarbonat. Glänzende Nadeln. Sm.-P. 200°. Ist oxydirbar zu **Chinoncarbonsäure**, $C_6H_3(O_2)CO_2H$.

3. Homolog ist die **Orsellinsäure**, $C_8H_8O_4$, gleich $C_6H_2(CH_3)(OH)_2(CO_2H)$, welche in verschiedenen Flechten enthalten

ist und deren Erythritäther, das Erythrin (S. 204), gleichfalls in Flechten (*Roccella*) vorkommt.

Die Orsellinsäure ist der Typus einer Reihe analoger Säuren, der sogenannten Flechtensäuren.

Trioxibenzoësäuren.

Gallussäure, $C_7H_6O_5$, $= C_6H_2(OH)_3(CO_2H)[CO_2H:(OH)_3 = 1:3:4:5]$, findet sich in den Galläpfeln, im Thee und manchen anderen Pflanzen, ferner als Glycosid in einigen Gerbsäuren. Entsteht aus dem Tannin durch Kochen mit verdünnten Säuren, oder beim Schimmeln seiner Lösung, und ist auch verschiedentlich synthetisch dargestellt worden. Feine, seideglänzende Nadeln ($+ 1 H_2O$), in heissem Wasser sehr leicht löslich, desgleichen in Alkohol und Aether. Schmeckt schwach säuerlich zusammenziehend. Liefert beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung Pyrogallol; reducirt Gold- und Silbersalze; giebt mit Eisenchlorid einen blauschwarzen Niederschlag. Ist wie Pyrogallussäure in alkalischer Lösung an der Luft sehr leicht unter Braunfärbung oxydirbar.

Isomer ist die **Pyrogallolcarbonsäure** (1:2:3:4).

Tannin, *Gallusgerbsäure*, $C_{14}H_{10}O_9 + 2H_2O$, ist eine farblose, amorphe, glänzende Masse, in Wasser leicht, aber nur wenig in Alkohol und fast nicht in Aether löslich. Es ist der Hauptbestandtheil der Galläpfel, und auch im Sumach (*Rhus coriaria*), im Thee etc. enthalten. Geht beim Kochen mit verdünnten Säuren in Gallussäure über und ist umgekehrt aus letzterer z. B. durch Phosphoroxychlorid unter Wasserabspaltung erhalten worden:



Es ist also ein Anhydrid der Gallussäure und heisst daher auch *Digallussäure*.

Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt. Das Tannin hat Verwandtschaft zur thierischen Haut und zum Leim und wird durch diese Körper seinen Lösungen entzogen, wobei die Haut in Leder verwandelt wird („Gerbsäure“).

Das **Quecksilbersalz** wird als Quecksilberpräparat innerlich verwendet.

Dem Tannin sind als Gerbstoffe eine Menge anderer Gerbsäuren: **Kinogerbsäure**, **Catechugerbsäure** (*Mimosa catechu*), **Moringa-**

gerbsäure (*Morus tinctoria*), **Kaffeeegerbsäure**, **Eichengerbsäure** (Eichenrinde), **Chinagerbsäure** (Chinarinde) etc. analog. Die meisten derselben sind von complicirterer Zusammensetzung, indem sie Aether von Gerbsäuren (Verwandten des Tannins) mit Glycosen („*Glycoside*“) sind (s. d.) und demgemäss beim Kochen mit verdünnten Säuren in z. B. Traubenzucker und Gallussäure zerfallen. Sie sind durch grosse Löslichkeit in Wasser, herben, adstringirenden Geschmack, Eintritt tintenartiger Färbungen mit Eisenchlorid oder Eisenvitriol, und Verwandtschaft zur thierischen Haut, sowie Fällbarkeit durch Bleizuckerlösung charakterisirt.

Tetraoxybenzoësäuren.

Die **Chinasäure**; $C_7H_{12}O_6$, der Chinarinde, Kaffeebohnen etc. ist eine **Hexahydrotetraoxybenzoësäure**, $C_6H_4 \cdot H_6 \cdot (OH)_4 CO_2H$. Weisses Prisma.

6. Ungesättigte einbasische Phenolsäuren.

Oxyzimmtsäuren.

Cumarsäuren, $C_6H_4(OH)-CH=CH-CO_2H$.

Die **Ortho-Cumarsäure** ist im Steinklee (*Melilotus officinalis*) vorhanden und aus o-Amidozimmtsäure durch Diazotirung, sowie aus Salicylaldehyd nach der *Perkin'schen* Reaction (S. 394) darstellbar. Aus ihrem inneren Anhydrid, dem **Cumarin**, entsteht sie durch Lösen in concentrirter Kalilauge (als Kaliumsalz). Lange Nadeln, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich; schmilzt unter Zersetzung. Die alkalische Lösung ist gelb gefärbt und fluorescirt grün.

Das **Cumarin**, $C_6H_4 \begin{matrix} O-CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH=CH \end{matrix}$, ist das aromatische Princip

des Waldmeisters (*Asperula odorata*) und kommt auch sonst in der Natur vor, z. B. in den Tonkabohnen. Entsteht aus der o-Cumarsäure durch Wasserabspaltung, z. B. mittelst Essigsäureanhydrid. Bildung aus Phenol durch Aepfelsäure etc. s. S. 395.

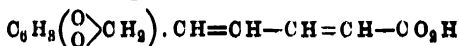
Glänzende Prismen. Sm.-P. 67^0 , S.-P. 290^0 . In Alkohol und Aether wie in heissem Wasser leicht löslich.

Isomeren in der Cumarsäurereihe: *Fittig*, A. 216, 119, 170.

Dioxyzimmtsäuren.

Hierhin gehört die **Kaffeesäure**, $C_6H_3(OH)_2 \begin{matrix} 3,4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH=CH \end{matrix} CO_2H$, = $C_9H_8O_4$ (aus Kaffeeegerbsäure, gelbliche Prismen), deren Monomethyläther die **Ferulasäure** ist (aus *asa foetida*); ferner die isomere **Umbellsäure**, gleich p-Oxy-o-Cumarsäure, welche leicht in ein dem Cumarin entsprechendes Anhydrid, das **Umbelliferon** (in *Daphne*-Arten), übergeht.

Verwandt ist die **Piperinsäure**:



(lange Nadeln), ein Spaltungsproduct des Piperins (s. d.).

Trioxycimmsäuren.

Dioxycumarine sind das **Aesculetin**, $C_8H_6(OH)_2\left\langle\overset{O}{\underset{O}{\text{>}}}\text{CH}=\overset{O}{\underset{O}{\text{>}}}\text{CH}\right\rangle$, und das isomere **Daphnetin**, deren Glycoside (Aesculin und Daphnin) in der Rosskastanie, resp. in Daphne-Arten sich finden. Sie sind wie die Dioxycimmsäuren synthetisch zugänglich (s. B. 16, 2119; 17, 2187).

B. Zweibasische Säuren.

Die zweibasischen Säuren nehmen in der aromatischen Reihe genau dieselbe Stellung ein wie die zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ in der Fettreihe. Sie bilden also je zwei Arten von Derivaten (Eatern, Chloriden, Amiden etc.).

Die beiden Carboxylgruppen, welche sie der Theorie nach enthalten, können entweder beide im Kern, oder beide in der (den) Seitenkette(n), oder auf diese vertheilt vorhanden sein.

Natürlich können auch wieder zweibasische Phenolsäuren etc. existiren.

Benzoldicarbonsäuren, $C_6H_4(CO_2H)_2$.

1. **Phtalsäure**, $C_6H_4(CO_2H)_2$ (1:2) (1836 *Laurent*), entsteht durch Oxydation aller o-Biderivate des Benzols, welche zwei Kohlenstoffseitenketten enthalten, mittelst Salpetersäure oder Kaliumpermanganat (nicht Chromsäure, s. S. 328); ferner besonders durch Oxydation von Naphtalin mit Salpetersäure; auch von Anthracenderivaten.

Zur technischen Darstellung wird das Naphtalin zunächst in ein Tetrachloradditionsproduct, $C_{10}H_8Cl_4$, übergeführt, dann dies oxydirt.

Kurze Prismen oder Blättchen, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, Sm.-P. 213°. Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in ihr Anhydrid über (s. u.). Verliert beim Erhitzen mit wenig Kalk ein, mit viel Kalk zwei Moleküle Kohlen-säure unter Bildung von Benzoesäure resp. Benzol. Wird durch Chromsäure völlig verbrannt. Vermag mit Natriumamalgam **Dihydro-phtalsäure**, $C_6H_4 \cdot H_2 \cdot (CO_2H)_2$, zu bilden. - Ihr **Baryumsalz**, $C_8H_4(CO_2)_2Ba$, ist in Wasser schwer löslich.

Phthalsäureanhydrid, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} O$, bildet prächtige lange, sehr sublimationsfähige Prismen. Sm.-P. 128°, S.-P. 284°. Dient zur Darstellung von Eosinfarbstoffen. (siehe Fluorescein).

Das Chlorid, **Phthalylchlorid**, welches durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht, scheint eigenthümlicher Weise nicht die Constitution $C_6H_4(COCl)_2$, sondern $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CCl_2 \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} O$, zu besitzen, indem es z. B. mit Benzol und Aluminiumchlorid Phthalophenon, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(C_6H_5)_2 \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} O$ (s. d.), liefert. Mit Natriumamalgam bildet es Phthalid.

2. **Isophthalsäure** (1:3) wird aus Metaxylole dargestellt. Sie krystallisirt aus heissem Wasser, in dem sie schwer löslich ist, in feinen langen Nadeln, sublimirt ohne Anhydridbildung, und wird durch nascirenden Wasserstoff zu **Tetrahydroisophthalsäure** reducirt. Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich.

3. **Terephtalsäure** (1:4) entsteht durch Oxydation des p-Xylols, Cymols etc. und zumal des Terpentinsöls oder Kümmelöls. Sie bildet ein in Alkohol und Wasser fast unlösliches Pulver und sublimirt unzersetzt. Das Baryumsalz ist schwer löslich.

Hydrirte Terephtalsäuren. Es giebt eine Hexahydroterephtalsäure, zwei Tetrahydro- und vier Dihydroterephtalsäuren; die Hexahydro-säure existirt wie je eine der Tetra- und Dihydro-säuren in zwei stereoisomeren Modificationen, deren eine der Fumarsäure, deren andere der Maleinsäure entspricht und die man daher als fumaroide und maleinoide Modificationen bezeichnet. *Ad. Baeyer* (A. 245, 103; 251, 257) hat die Constitution dieser Verbindungen eingehend untersucht, und den Ort der vorhandenen doppelten Bindungen nachgewiesen, sowie festgestellt, dass keine Parabindeungen vorliegen.

Dabei wurden hauptsächlich folgende aus der Fettreihe abgeleitete Erfahrungsgrundsätze benutzt: 1) Wirkt Brom auf eine Carbonsäure substituierend, so tritt es in die α -Stellung zum Carboxyl (d. i. im Benzolkern an das gleiche Kohlenstoffatom, welches das Carboxyl bindet). 2) Stehen zwei Bromatome an einem hydrirten Benzolkern zu einander in Orthostellung, so werden sie bei Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig ohne Ersatz eliminirt; stehen sie aber in Parastellung, so werden sie gegen Wasserstoff ersetzt.

Dihydroterephtalsäuren, $C_6H_6(CO_2H)_2$. Durch Reduction der Terephtalsäure mit Natriumamalgam entsteht die Δ 2,5-Dihydro-säure (Bezeichnungsweise siehe S. 315) in zwei stereoisomeren Formen. Dieselbe geht beim Kochen mit Wasser in die Δ 1,5-Säure, diese durch Kochen mit Natronlauge in die stabile Δ 1,4-Dihydroterephtalsäure über. Die vierte Dihydro-säure ist die Δ 1,3-Säure (s. u.).

Tetrahydroterephthalsäuren, $C_6H_8(CO_2H)_2$. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die $\Delta 1,5$ - und $\Delta 1,3$ -Dihydrosäure entsteht die $\Delta 2$ -Tetrahydrosäure in zwei stereoisomeren Formen. Sie liefert durch Addition von Brom und Wegnahme von Bromwasserstoff die $\Delta 1,3$ -Dihydrosäure; beim Kochen mit Natronlauge geht sie in die isomere $\Delta 1$ -Tetrahydrosäure über.

Alle vorerwähnten Hydrosäuren verhalten sich wie ungesättigte Säuren der Fettreihe, werden vom Kaliumpermanganat leicht oxydirt und addiren leicht Brom und Bromwasserstoff.

Hexahydroterephthalsäure, $C_6H_{10}(CO_2H)_2$, aus Tetrahydrosäure und Jodwasserstoff darstellbar, verhält sich hingegen wie eine gesättigte Säure der Fettreihe; kaltes Kaliumpermanganat greift nicht an, Brom wirkt in der Wärme substituierend (sprengt den Benzolring nicht). Die beiden stereoisomeren Formen sind der Fumar- und Maleinsäure sehr ähnlich.

Von den Phtalsäuren leiten sich natürlich wieder Substitutionsproducte, z. B. **Di- und Tetra-chlor- und -bromphtalsäuren** (verwendet in der Eosinindustrie), Nitro-, Amido- und Öxyphtalsäuren, Sulfophtalsäuren etc. ab.

Oxyphtalsäuren.

1. Die sechs **Oxyphtalsäuren**, $C_6H_3(OH)(CO_2H)_2$, haben theoretisches Interesse (s. S. 312).

2. **Dioxyterephthalsäure, Hydrochinon-p-dicarbonsäure**, $C_6H_6O_6$, $= C_6H_2(OH)_2(CO_2H)_2$, entsteht als Aethylester aus dem Succinylbernsteinsäureester (s. u.) durch Einwirkung von Brom, und aus Dibromacetessigester durch Natriumäthylat. Die freie Säure giebt beim Destilliren Hydrochinon und Kohlensäure, und wird durch nascirenden Wasserstoff in Succinylbernsteinsäure übergeführt.

Succinylbernsteinsäure, p-Diketohexamethylen-p-dicarbonsäure, $C_6H_6O_2(CO_2H)_2$, entsteht als Aethylester durch Einwirkung von Natrium auf Bernsteinsäureäthylester (s. S. 318). Constitution: s. a. A. 211, 322. Der **Aethylester** bildet trikline Prismen vom Sm.-P. 126° . Er löst sich in Alkohol zu einer hellblau florescirenden Flüssigkeit, die durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt wird. Er enthält nach Analogie des Acetessigesters zwei vertretbare Wasserstoffatome (in den Methingruppen). Die freie Säure geht durch Kohlensäureverlust in Chinontetrahydrür, S. 382, über.

Die Succinylbernsteinsäure und andere sich von ihr ableitende Verbindungen zeigen die Erscheinung der *Desmotropie* (S. 264). Sie verhalten sich theils wie Chinone, theils wie Phenole, und existiren in theils (wie Chinon) gelb oder grüngelb gefärbten, theils (wie Phenole) farblosen Modificationen. Näheres B. 20, 2801; 22, 2168.

3. Ein Dimethyläther der isomeren Brenzcatechin-o-dicarbonsäure ist die **Hemipinsäure**; ihr Halbaldehyd die **Opiansäure**, die zugehörige

Alkoholsäure die **Meconinsäure**, $C_6H_2(O \cdot CH_3)_2(CO_2H)(CH_2 \cdot OH)$, — alle aus Narcotin darstellbar und mit der Protocatechusäure nahe verwandt. Zur Constitution der Opiansäure vergl. übrigens B. 19, 2275.

C. Drei- bis sechsbasische Säuren.

Benzoltricarbonsäuren, $C_6H_3(CO_2H)_3$.

1. **Trimesinsäure** (1 : 3 : 5). Aus Mesitylen.
2. **Trimellithsäure** (1 : 2 : 4). Aus Colophonium.
3. **Hemimellithsäure** (1 : 2 : 3).

Ein Derivat der Trimesinsäure ist die

Phloroglucintricarbonsäure, *Triketohexamethylentricarbonsäure*, $C_6H_3O_3(CO_2H)_3$. Ihr **Triäthylester** entsteht durch Erhitzen von Natriummalonsäureester, $CHNa(CO_2C_2H_5)_2$ (Baeyer, B. 18, 3454). Die daraus durch Verseifung dargestellte freie Säure giebt bei der Abspaltung der Carboxyle Phloroglucin (S. 379).

Benzoltetracarbonsäuren, $C_6H_2(CO_2H)_4$.

1. **Pyromellithsäure**, 2. **Prehnitsäure**, 3. **Mellophansäure**.

Diese sechs Säuren sind aus Mellithsäure oder Hydroderivaten derselben durch partielle Abspaltung von Kohlensäure dargestellt worden.

4. **Hydrochinon- und Chinontetracarbonsäure** s. B. 19, 516.

Benzolpentacarbonsäure, $C_6H(CO_2H)_5$.

Nur eine Modification ist möglich und bekannt.

Benzolhexacarbonsäure, $C_6(CO_2H)_6$.

Mellithsäure, $C_{12}H_6O_{12}$. Vorkommen als Aluminiumsalz, $C_{12}(Al_2)O_{12}$ (*Honigstein*, gelbe Octaëder), in Braunkohlenlagern. Entsteht durch Oxydation von Holzkohle oder Graphit mit Kaliumpermanganat. Seideglänzende, feine Nadeln von grosser Beständigkeit.

Kann weder chlorirt, noch nitriert, noch sulfurirt werden, geht hingegen leicht durch Natriumamalgam in **Hydromellithsäure**, $C_{12}H_{12}O_{12}$, über, und liefert beim Destilliren mit Kalk Benzol.

XXVI. Indigogruppe (Indolgruppe).

(Vergl. die Zusammenstellung der unten citirten Untersuchungen Baeyer's in R. Meyer, Theerfarbstoffe, Vieweg.)

Indigo, $C_{16}H_{10}N_2O_2$, ist ein seit Jahrtausenden bekannter blauer, aus der Indigopflanze (*Indigofera tinctoria*) und aus

Färberwaid (*Isatis tinctoria*) gewonnener, zumal für Wollfärberei werthvoller Farbstoff. Neben Indigblau (Indigotin) sind im käuflichen Indigo noch Indigo-leim, -braun, -roth enthalten, welche durch Lösungsmittel extrahirt werden können. In der Indigopflanze ist der Farbstoff nicht fertig gebildet, sondern als Glycosid, „Indican“, enthalten, aus dem er durch verdünnte Säuren, oder unter dem Einfluss der Luft bei Gegenwart von Wasser abgespalten wird.

Indigo bildet ein dunkelblaues, kupferfarbig schimmerndes Pulver, und sublimirt in kupferrothen Prismen. Er ist in den meisten Lösungsmitteln, auch Alkalien und verdünnten Säuren, unlöslich, in heissem Anilin oder Paraffin (blau resp. roth) löslich und daraus krystallisirbar. Dampf dunkelroth. Die Formel $C_{16}H_{10}N_2O_2$ ist durch Dampfdichtebestimmung bestätigt worden. Wird durch Reductionsmittel, zumal durch Eisenvitriol und Alkali oder Kalk, oder Traubenzucker und Natronlauge zu Indigweiss, $C_{16}H_{12}N_2O_2$, reducirt, einem weissen krystallinischen, in Alkohol und Aether löslichen Pulver, welches sich in Alkalien (wie ein Phenol) löst und in dieser Lösung sich energisch durch den Sauerstoff der Luft oxydirt (Küpe bildet) unter Abscheidung blauer Häute von Indigo.

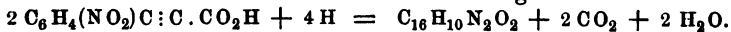
Concentrirte oder rauchende Schwefelsäure löst Indigo in der Wärme zu Indigomono- und -disulfosäure, deren erstere (Phönicinsulfosäure) in Wasser schwer, deren letztere leicht löslich ist und als Natriumsalz das Indigocarmin des Handels bildet.

Salpetersäure oxydirt zu Isatin, Destillation mit Kali giebt Anilin, Erhitzen mit Braunstein und Kalilauge bildet Anthranilsäure (S. 400).

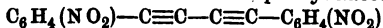
Synthetisch entsteht Indigo (*Baeyer* und seine Schüler B. 14, 1741; 15, 775, 2093, 2856; 16, 1704 und 2188 etc.):

1. Aus Isatinchlorid (s. d.).

2. Aus o-Nitrophenylpropionlsäure durch Erwärmen mit z. B. Traubenzucker in alkalischer Lösung:

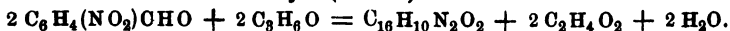


3. Durch Behandeln von o-Dinitrodiphenyldiacetylen,



(s. d.), mit Schwefelsäure, und darauf folgende Reduction.

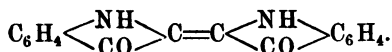
4. Durch Einwirkung verdünnten Alkalis auf eine Lösung von o-Nitrobenzaldehyd (S. 386) in Aceton:



Zwischenproduct dieser Reaction ist das „o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon“, $C_6H_4(NO_2)-CH(OH)-CH_2-CO-CH_3$.

5. Aus Indoxylsäure und Indoxyl (s. u.) durch Oxydation, etc.

Die *Constitution* des Indigos ist sehr wahrscheinlich:



Isomere des Indigos sind Indigoth (im käuflichen Indigo), Indirubin (= Indigopurpurin) und Indin (synthetisch).

Von *substituirten* Indigoarten sind dargestellt: Dichlor-, Dibrom-, Tetrachlor-, Diäthylindigo etc.; ferner Indigodicarbonsäure (s. z. B. B. 12, 458).

Derivate des Indigos:

$C_8H_5NO_2$	Isatin (s. u.)	$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} > C(OH)$
$C_8H_7NO_2$	Dioxyindol (S. 417) . . .	$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH(OH)} \end{array} > CO$
C_8H_7NO	Oxindol (S. 417)	$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} > CO$
	Indoxyl	$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C(OH)} \end{array} > CH$
C_8H_7N	Indol (S. 418)	$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array} > CH$
$C_8H_6(CH_3)N$	Skatol u. Isom.	$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C(CH}_3\text{)} \end{array} > CH$

1. **Isatin**, $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} > C(OH)$, ist durch Oxydation von Indigo mit Salpetersäure (*Erdmann* und *Laurent* 1841, s. a. B. 17, 976) leicht darstellbar, und entsteht auch durch Oxydation des Dioxindols, Oxindols (indirect) und Indoxyls (*Baeyer*); ferner aus o-Nitrophenylpropionlsäure durch Kochen mit Alkalien. Gelbrothe monokline Prismen, in kaltem Wasser wenig, in heissem wie in Alkohol leichter, mit braunrother Farbe löslich. In Kalilauge löst es sich anfangs violett unter Bildung von $C_8H_4NO.OK$, welches aber schon beim Erwärmen in isatinsäures Kali, $C_6H_4(NH_2)-CO-COOK$ (s. S. 407), übergeht. Isatin ist das Lactim (S. 401) der Isatinsäure.

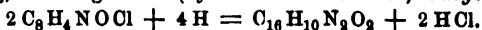
Synthese aus o-Nitrobenzoylameisensäure s. S. 407. Thiophenreaction: s. S. 299. Man kennt **Chlor-**, **Brom-**, **Nitroisatin**; als Keton bildet Isatin mit Ammoniak, durch Austausch von O gegen NH, **Imesatin**,

$C_6H_5NO(NH)''$; mit Hydroxylamin **Isatoxim**, $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} N \\ C(:N.OH) \end{smallmatrix}\rangle C.OH$ (gelbe Nadeln), welches auch aus Oxindol durch salpetrige Säure entsteht. Ein Homologes, **Methylisatin**, kann aus p-Toluidin + Dichloressigsäure erhalten werden, wobei zunächst ein Tolylderivat des **Methyl-Imesatins** entsteht (B. 18, 190). Durch Oxydation des Isatins mit Chromsäure entsteht die **Isatonsäure**, $C_6H_5NO_3$, gleich Anthranilcarbonsäure, $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} CO \\ N-CO_2H \end{smallmatrix}\rangle$ (s. S. 400).

Isatin vermag einen Methyläther, **Methylisatin**, $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} N \\ CO \end{smallmatrix}\rangle C.O.CH_3$, zu bilden [blutrothe Krystalle, entsteht aus Isatinsilber (rothes Pulver) und Jodmethyl]; dasselbe löst sich in Alkali zu Isatinsäure und Methylalkohol (Aufhebung der Lactimbildung und Verseifung des gebildeten Methylesters). Hieraus folgt die obige Constitutionsformel des Isatins.

Eine isomere Verbindung, **Methyl-pseudoisatin**, leitet sich von einem für sich unbekannten Isomeren des Isatins, dem Pseudoisatin, $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} NH \\ CO \end{smallmatrix}\rangle CO$, dem Lactam der Amidobenzoylameisensäure, ab; dieselbe entsteht z. B. aus Methylindol (s. u.) durch Natriumhypobromit und Kochen mit alkoholischem Kali. Da sie sich in Alkali sofort löst zu **Methylisatinsäure**, $C_6H_4(NH.CH_3)-CO-CO_2H$, so hat sie die Constitution $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} N(CH_3) \\ CO \end{smallmatrix}\rangle CO$ (B. 17, 559).

Isatinchlorid, $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} CO \\ N \end{smallmatrix}\rangle C.Cl$. Aus Isatin und Phosphorpentachlorid. Braune Nadeln, in Alkohol und Aether mit blauer Farbe löslich. Geht durch Behandlung mit Jodwasserstoff, oder Zinkstaub und Eisessig, in Indigo über (Synthese des letzteren, *Baeyer*):



2. **Dioxindol**, $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} CH(OH) \\ NH \end{smallmatrix}\rangle CO$, ist das innere Anhydrid der für sich unbeständigen o-Amidomandelsäure (s. S. 407). Wird durch Reduction von Isatin mit Zinkstaub und Salzsäure erhalten. Leicht lösliche farblose Prismen, Sm.-P. 180°, leicht oxydirbar zu Isatin. Hat basische und saure Eigenschaften.

3. **Oxindol**, $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} NH \\ CH_2 \end{smallmatrix}\rangle CO$, das Lactam der o-Amidophenylelessigsäure, entsteht aus o-Nitrophenylelessigsäure durch Reduction (S. 401); ferner durch Reduction von Dioxindol mit Zinn und Salzsäure. Farblose Nadeln, Sm.-P. 120°. Leicht oxydirbar zu Dioxindol und daher von schwach reducirendem Charakter.

Ist gleichzeitig Säure und Base, löst sich in Alkalien wie in Salzsäure. Durch Barytwasser bei höherer Temperatur verwandelt es sich in o-amidophenylelessigsauren Baryt (B. 16, 1704). Der Imidwasserstoff ist gegen Aethyl, Acetyl, die Nitrogruppe etc. ersetzbar.

Isomer mit dem Oxindol ist das

4. **Indoxyl**, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{C(OH)} \end{smallmatrix} \rangle CH$, welches aus der Indoxylsäure (s. f. S.) durch Abspaltung von Kohlensäure erhalten wird und als Aetherschwefelsäure: indoxylschwefelsaures Kali, Harn-indican, $C_8H_6N.O.(SO_3K)$, im Harn von Pflanzenfressern oft vorhanden ist. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges, in Wasser ziemlich leicht (mit gelber Fluorescenz) lösliches Oel.

Löst sich in concentrirter Salzsäure mit rother Farbe. Sehr unbeständig, verharzt leicht und geht in ammoniakalischer Lösung an der Luft oder in salzsaurer Lösung durch Eisenchlorid leicht in Indigo über.

Es bildet eine Nitrosoverbindung, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N(NO)} \\ \text{C(OH)} \end{smallmatrix} \rangle CH$, vom Charakter der Nitrosamine, enthält also eine Imidgruppe, ferner enthält es wegen seiner Beziehungen zur Indoxylschwefelsäure ein alkoholisches Hydroxyl, woraus seine Constitution folgt.

Das indoxylschwefelsaure Kali wird synthetisch durch Erwärmen von Indoxyl mit Kaliumpyrosulfat, $K_2S_2O_7$, dargestellt (glänzende Blättchen) und zerfällt beim Erwärmen mit Säuren wieder rückwärts.

Durch Austausch von (alkoholischem) H gegen C_2H_5 resultirt **Aethylindoxyl**. Auch Derivate des hypothetischen **Pseudoindoxyls**, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \rangle CH_2$, sind bekannt, und zum Theil in Indigoderivate (Diäthylindigo) überführbar.

Indoxylsäure, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{C(OH)} \end{smallmatrix} \rangle C-CO_2H$, die Carbonsäure des Indoxyls, bildet weisse Krystalle, welche durch Eisenchlorid in Indigo übergehen und beim Schmelzen in Indoxyl und Kohlensäure zerfallen. Entsteht aus ihrem Ester, dem

Indoxylsäureäthylester (dicke Prismen, Sm.-P. 120^0) durch schmelzendes Natron. Letzterer bildet sich u. a. durch Reduction des o-Nitrophenylpropionsäureäthylesters mit Schwefelammonium.

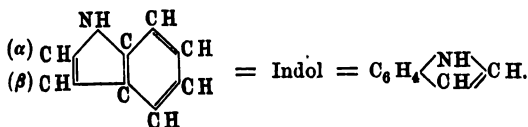
Die Stammsubstanz der ganzen Indigogruppe ist das

5. **Indol**, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \rangle CH$ (Baeyer 1868). Dasselbe entsteht durch Destillation von Oxindol mit Zinkstaub; durch Erhitzen von o-Nitrozimmtsäure mit Kali und Eisenfeile; aus o-Amidochlorstyrol (aus o-Nitrozimmtsäure plus unterchloriger Säure minus Kohlensäure) mit Natriumalkoholat (B. 17, 1067):

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{CH=CH} \end{smallmatrix} \rangle Cl + NaO.C_2H_5 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \rangle CH + NaCl + C_2H_5OH;$
bei der Pankreasfäulniss von Eiweiss, beim Schmelzen von Eiweiss mit Kali (neben Skatol), beim Leiten der Dämpfe ver-

schiedener Aniline, z. B. des Diäthyl-o-Toluidins durch glühende Röhren etc. Glänzende Blättchen; Sm.-P. 52°; mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, von eigenthümlich fäcalartigem Geruch. Sehr schwach basisch. Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan kirschroth; giebt mit salpetriger Säure einen rothen Niederschlag von sogenanntem Nitrosoindol (empfindliche Reactionen) und liefert durch Acetylierung Acetylindol. Aus letzteren Gründen enthält das Indol eine *Imidgruppe*.

Man kann das Indol auch als *Pyrrol* betrachten, welches mit einem Benzolkern zwei Kohlenstoffatome gemeinsam hat (wie Naphthalin [s. d.] mit Benzol):



Vom Indol kann man durch Austausch des Imidwasserstoffs wie der mit α und β bezeichneten Wasserstoffatome (ferner auch jener des Benzolkerns) eine grosse Anzahl von *Derivaten* ableiten. Dieselben entstehen *synthetisch* z. B. durch Condensation von aromatischen, primären oder secundären Hydrazinen mit Brenztraubensäure oder gewissen Ketonen oder Aldehyden, und Behandlung der entstandenen Hydrazone mit verdünnter Salzsäure oder Chlorzink (*E. Fischer*, A. 236, 116; 242, 372); z. B. liefert das Aceton-phenylhydrazon: α -Methylindol, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}(\text{OH}) \end{array} \text{C}-\text{CH}_3$; das Propylaldehyd-phenylhydrazon: Skatol, u. s. f.

Das Skatol, β -Methylindol, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}(\text{OH}) \end{array} \text{CH}$, findet sich in den Fäces und in einer ostindischen Holzart, und entsteht u. a. bei der Fäulniss oder Kalischmelze des Eiweisses (neben Indol). Weisses Blättchen vom Sm.-P. 95° und starkem Fäcalgeruch. Wird durch salpetrige Säure nicht roth gefärbt. Liefert mit zwei Wasserstoffatomen eine Hydroverbindung.

Das Methylindol, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N}(\text{CH}_3) \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}(\text{H}) \end{array} \text{CH}$, entsteht aus Phenylmethylhydrazin (s. S. 362) und Brenztraubensäure, zunächst in Form seiner Carbonsäure. Oel. S.-P. 239°.

So wie dem Pyrrol das Furan und Thiophen, so sind dem Indol analog Verbindungen, welche *statt des Imids Sauerstoff* oder *Schwefel* enthalten (s. B. 19, 1290, 1432, 1617, 1667, 2927).

Uebergang von Indol- zu Chinolinderivaten: B. 20, 2199, 2608; 21, 1940.

Die seither besprochenen Verbindungen (ausgenommen Indigo) leiten sich von *einem* Molekül Benzol ab, sie enthalten einen Benzolkern. Nun sind weiter *zahlreiche* Verbindungen bekannt, welche *zwei und mehr Benzolkerne* enthalten.

1. Werden zwei Phenylgruppen direct mit einander verbunden, so entsteht Diphenyl, $C_6H_5-C_6H_5$ (Gruppe XXVII).

2. Uebernimmt eine Methylengruppe, d. i. ein Kohlenstoffatom, die Verbindung zweier Phenylgruppen, so resultirt das Diphenylmethan, $C_6H_5-CH_2-C_6H_5$ (Gruppe XXVIII).

3. Werden in gleicher Weise drei Benzolreste durch Methin verbunden, so hat man das Triphenylmethan, $CH(C_6H_5)_3$ (Gruppe XXIX).

4. Sodann können Benzolkerne durch zwei oder mehrere Kohlenstoffatome verbunden sein, wie im Dibenzyl, $C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$ (Gruppe XXX).

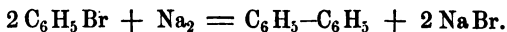
5. Endlich können Benzolkerne derartig sich zusammen gruppiren, dass ihnen je zwei Kohlenstoffatome gemeinsam sind (s. u. Naphtalin und Anthracen, Gruppe XXXI etc.).

Von allen sub 1. bis 4. genannten Kohlenwasserstoffen leiten sich nun wieder Homologe ab; alle (mit Ausnahme des Diphenyls) haben wie das Toluol theils Benzol-, theils Methancharakter (Diphenyl nur Benzolcharakter) und bilden völlig analoge Derivate, wie die Benzolkohlenwasserstoffe im engeren Sinne.

XXVII. Diphenylgruppe.

(Uebersicht s. S. 421.)

1. **Diphenyl**, $C_{12}H_{10}$ (*Fittig* 1862). Behandelt man Brombenzol in ätherischer Lösung mit Natrium, so vollzieht sich eine der *Fittig'schen* Reaction (S. 321) analoge Synthese von Diphenyl:



Diphenyl entsteht ferner beim Durchleiten von Benzoldämpfen durch glühende Röhren und wird so dargestellt. Es ist auch im Steinkohlentheer enthalten. — Grosse farblose Blätter, in Alkohol und Aether leicht löslich. Sm.-P. 71^0 , S.-P. 254^0 .

Wird durch Chromsäure zu *Benzoesäure oxydirt*, indem ein Benzolkern bis auf das an den anderen direct gebundene Kohlenstoff-

U e b e r s i c h t.

1. *Diphenyl*, $C_6H_5-C_6H_5$, $\equiv C_{12}H_{10}$

p-Chlordiphenyl . .	$C_{12}H_9Cl$	p-p-Dichlordiphenyl .	$C_{12}H_8Cl_2$
o-, p-Nitrodiphenyl .	$C_{12}H_9(N O_2)$	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha \equiv p-p \\ \beta \equiv o-p \end{array} \right\}$ Dinitrodiphenyl	$C_{12}H_8(N O_2)_2$
Amidodiphenyl . .	$C_{12}H_9(N H_2)$	$\left\{ \begin{array}{l} (p-p) \equiv \text{Benzidin .} \\ (o-p) \equiv \text{Diphenylin} \end{array} \right\}$	$C_{12}H_8(N H_2)_2$
		Carbazol	$\begin{array}{c} C_6H_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_4 \end{array} N H$
Diphenylol	$C_{12}H_9(OH)$	Diphenole	$C_{12}H_8(OH)_2$
		Diphenyloxyd . .	$\begin{array}{c} C_6H_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_4 \end{array} O$
Cyandiphenyl . . .	$C_{12}H_9(CN)$	Dicyandiphenyl . . .	$C_{12}H_8(CN)_2$
Diphenylcarbonsäure	$C_{12}H_9(CO_2H)$	Diphenyldicarbona. .	$C_{12}H_8(CO_2H)_2$

2. Phenyltolyle, $C_6H_5-C_6H_4 \cdot (OH)_2$.3. Ditolye, $C_6H_4(OH_2)-C_6H_4(OH_2)$.4. Diphenylbenzol, $C_6H_4(C_6H_5)_2$.5. Triphenylbenzol, $C_6H_3(C_6H_5)_3$ etc.

atom fort oxydirt wird. Hieraus wie aus seiner Synthese folgt die Constitutionformel des Diphenyls zu $C_6H_5-C_6H_5$.

Derivate des Diphenyls.

Siehe Uebersicht, und *Schultz*, A. 207, 311.

Das Diphenyl ist in ähnlicher Weise wie das Benzol Mutterkohlenwasserstoff für eine ausgedehnte Reihe von Derivaten.

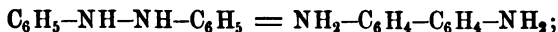
Schon der Eintritt eines Substituenten bedingt *Isomeren*, da derselbe an der Verbindungsstelle der beiden Benzolreste in o-, m- und p-Stellung treten kann. Um so mehr können isomere Abderivate des Diphenyls existiren, und zwar sowohl o-o-, p-p- etc. wie o-p-etc.-Verbindungen. Die *Constitution* derselben ist durch Synthese, oder auch aus den bei der Oxydation entstehenden Producten zu erschliessen. Ein gechlortes Diphenyl, $C_{12}H_9Cl$, welches durch Oxydation mit Chromsäure p-Chlorbenzoesäure liefert, ist z. B. offenbar p-Chlordiphenyl.

Die Substituenten nehmen mit Vorliebe die Para-Stellung, bei Abderivaten die p-p- (und in geringerem Maasse auch o-p-) Stellung ein.

Benzidin, *Di-p-Namidodiphenyl*, $\begin{array}{c} C_6H_4 \cdot N H_2 \\ | \\ C_6H_4 \cdot N H_2 \end{array} \equiv C_{12}H_8(N H_2)_2$

(*Zinin* 1845). Entsteht aus dem Di-p-dinitrodiphenyl (dem

directen Nitrirungsproduct des Diphenyls) durch Reduction; ferner durch Einwirkung von Säuren auf Hydrazobenzol (unter molecularer Umlagerung des letzteren, neben Diphenylin, s. u.):



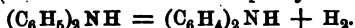
demgemäss auch direct aus Azobenzol beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure. Farblose seidenglänzende, in heissem Wasser und Alkohol leicht lösliche Blättchen; Sm.-P. 122°; sublimirbar.

Zweiwerthige Base, die durch die Schwerlöslichkeit ihres Sulfates, $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2$, in Wasser, wie durch verschiedene Farbreactionen charakterisirt ist.

Das Benzidin besitzt wie einige homologe und analoge Basen (o-Tolidin, o-Dianisidin etc.) für die Farbstoffindustrie grössere Wichtigkeit, da es durch Diazotiren und Paaren mit Naphtylamin- oder Naphtolsulfosäuren Azofarbstoffe liefert, welche ungebeizte Baumwolle direct zu färben vermögen („substantive“ Farbstoffe). Zu diesen gehört das mittelst Naphthionsäure dargestellte Congo, und das mittelst Salicylsäure dargestellte Chrysamin G.

Das isomere Diphenylin entsteht aus o-p-Dinitrodiphenyl, und als Nebenproduct bei der Darstellung des Benzidins aus Azobenzol. Nadeln, Sm.-P. 45°. Sein Sulfat ist leicht löslich.

Carbazol, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}$, = $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \rangle \text{NH}$, das Imid des Diphenyls, ist im Steinkohlentheer (wie im Rohanthracen) enthalten. Es entsteht z. B. beim Leiten der Dämpfe von Diphenylamin oder Anilin durch glühende Röhren (in ersterem Fall wie Diphenyl aus Benzol):



Farblose Blättchen, in kaltem Alkohol wenig löslich, Sm.-P. 238°. Destillirt unzersetzt und ist durch grosse Sublimationsfähigkeit ausgezeichnet. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe; bildet eine Acetyl-, eine Nitroverbindung etc. Der Stickstoff steht in ihm sehr wahrscheinlich in Diorthostellung; es erscheint daher wie das Indol als ein Pyrrolderivat, und besitzt in der That überraschende Analogien mit Pyrrol (B. 21, 3299). Ist überführbar in

Diamidocarbazol, $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}(\text{NH}_2)_2$; aus diesem entsteht durch Paarung mit Salicylsäure der substantive Farbstoff „Carbazolgelb“.

Die Dioxydiphenyle, $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{OH})_2$, von denen vier isomere Modificationen bekannt sind, entstehen theils aus Benzidin durch Diazotirung, theils aus Diphenyldisulfosäure durch Kalischmelze, endlich durch Schmelzen von Phenol mit Kali (Wasserstoffabspaltung unter Verknüpfung zweier Benzolreste).

Diphenylenoxyd, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \rangle \text{O}$, wird durch Destillation von Phenol mit Bleioxyd erhalten. Unzersetzt destillirende Blättchen.

Hexaoxydiphenyl, $\text{C}_{12}\text{H}_4(\text{OH})_6$, silberglänzende Blättchen, in Kali mit schön blavioletter Farbe löslich, ist die Muttersubstanz des

Coerulignons, *Cedrirets*, $C_{18}H_{16}O_6$, welches bei der Reinigung von rohem Holzeisig mit chromsaurem Kali entsteht und aus dem Dimethylpyrogallol des Buchenholztheeres (S. 379) durch Oxydation mit Ferricyankalium resultirt. Stahlblaue, feine Nadeln, in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich. Geht durch Zinn und Salzsäure in **Hydrocoerulignon**, gleich **Tetramethylhexaoxydiphenyl**, über, welches durch Erhitzen mit Salzsäure in Chlormethyl und Hexaoxydiphenyl gespalten wird (*Liebermann*).

Carbonsäuren des Diphenyls entstehen 1) aus den zugehörigen Cyaniden, welche ihrerseits aus Sulfosäuren des Diphenyls durch Destillation mit Cyankalium erhalten werden; so die **Diparadiphenyldicarbonsäure**, $C_{12}H_8(CO_2H)_2$, ein in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches, weisses Pulver; 2) durch Oxydation von Phenanthren und ähnlichen Verbindungen, z. B. **Diphensäure**, $\begin{matrix} C_6H_4 \cdot CO_2H \\ C_6H_4 \cdot CO_2H \end{matrix}$ eine Diortho-Verbindung, in genannten Lösungsmitteln leicht lösliche Nadeln oder Blättchen, Sm.-P. 229°. Sie sind zweibasische Säuren, die durch Erhitzen mit Natronkalk in Diphenyl übergehen.

2. Die *Homologen* des Diphenyls sind wie letzteres mittelst der *Fittig'schen Reaction* erhalten worden.

Analog dem Benzidin ist das aus o-Nitrotoluol (Azotoluol) darstellbare

o-Tolidin, $C_{12}H_8(CH_3)_2(NH_2)_2$, Sm.-P. 128°, dessen Diazoverbindung sich mit Naphthionsäure zum rothen substantiven Farbstoff **Benzopurpurin 4 B** vereinigt. In analoger Weise leitet sich von dem **Dianisidin** oder *o-Dimethoxybenzidin*, $C_{12}H_8(O \cdot CH_3)_2(NH_2)_2$, durch Combination mit α -Naphthol- α -sulfosäure (s. d.) das **Benzazurin G**, ein blauer substantiver Farbstoff, ab.

Anhang.

Bei Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von p-Dibrombenzol und Brombenzol entsteht **Diphenylbenzol**, $C_6H_4(C_6H_5)_2$. Flache Nadeln, Sm.-P. 205°; oxydirbar zu Diphenylmonocarbonsäure und Terephthalsäure.

Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in Acetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$, tritt eine der Mesitylenbildung aus Aceton analoge Reaction ein, und es entsteht **Triphenylbenzol**, $C_6H_3(C_6H_5)_3$ (1 : 3 : 5). Rhombische Tafeln.

XXVIII. Diphenylmethangruppe.

(Uebersicht auf S. 424.)

Das Diphenylmethan leitet sich vom Methan ab durch Eintritt zweier Phenylgruppen, so wie das Toluol durch den einer solchen. Es ist daher dem letzteren Kohlenwasserstoff in

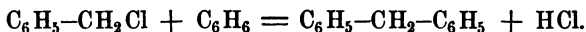
U e b e r s i c h t

$(C_6H_5)_2=CH_2$ <i>Diphenylmethan</i> $(C_6H_5)_2=CH-CH_3$ <i>Diphenyläthan</i> $(C_6H_5)_2=CH-CO_2H$ <i>Diphenylelessigsäure</i> $C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_3$ <i>Phenyltolylmethane</i> $C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CO_2H$ <i>Benzylbenzoësauren</i> etc.	$(C_6H_5)_2=CH.OH$ <i>Benzhydrol</i> $(C_6H_5)_2=C(OH)-CO_2H$ <i>Benzilsäure</i> $C_6H_5-CH(OH)-C_6H_4-OH_3$ <i>Phenyltolylcarbinole</i> $C_6H_5-CH(OH)-C_6H_4-CO_2H$ <i>Benzhydrylbenzoësauren</i>	$(C_6H_5)_2=CO$ <i>Benzophenon</i> $C_6H_5-CO-C_6H_4-CH_3$ <i>Phenyltolylketone</i> $C_6H_5-CO-C_6H_4-CO_2H$ <i>Benzoylbenzoësauren</i>
$\begin{array}{c} C_6H_4 \\ \diagup \\ C_6H_4 \end{array} > CH_2$ <i>Fluoren</i>	$\begin{array}{c} C_6H_4 \\ \diagup \\ C_6H_4 \end{array} > CH.OH$ <i>Fluorenalkohol</i>	$\begin{array}{c} C_6H_4 \\ \diagup \\ C_6H_4 \end{array} > CO$ <i>Diphenylenketon</i>

den meisten Beziehungen durchaus ähnlich. Nur enthält es keine CH_3 -gruppe mehr und kann daher durch Oxydation keine Säure (mit gleich vielen Kohlenstoffatomen) geben; durch Sauerstoff-eintritt entstehen Benzhydrol und Benzophenon. Sobald aber weitere Kohlenstoffatome hinzutreten, wiederholen sich dieselben Verhältnisse wie beim Toluol, Xylol etc., und aus den entstandenen Homologen können die mannigfaltigsten Säuren, Alkoholsäuren, Ketonensäuren etc., hervorgehen.

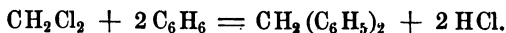
Bildung von Diphenylmethan und seinen Derivaten:

1. Durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Benzol unter Vermittelung von Zinkstaub (*Zincke*, A. 159, 374) oder Aluminiumchlorid (*Friedel-Crafts*) entsteht Diphenylmethan:



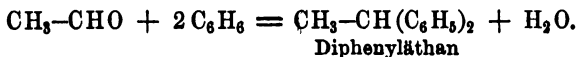
Statt Benzol können auch dessen Homologe, sowie Phenole und tertiäre Amine in Anwendung kommen.

In analoger Weise entsteht Diphenylmethan direct durch Einwirkung von Methylenchlorid, CH_2Cl_2 , auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium:



2. Durch Einwirkung von Fettaldehyden, wie Aldehyd oder Formaldehyd, auf Benzol etc. bei Gegenwart von con-

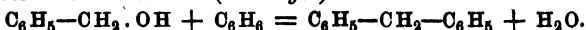
centrirter Schwefelsäure entstehen Diphenylmethankohlenwasserstoffe (*Baeyer*, B. 6, 221):



Aldehyd und Formaldehyd werden hierbei in Form von Paraldehyd, resp. Methylal (S. 143) verwendet.

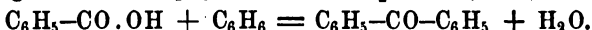
Aromatische Aldehyde erzeugen Triphenylmethanderivate (S. 428).

2^a. Analog treten aromatische Alkohole mit Benzol und Schwefelsäure in Reaction (*V. Meyer*):

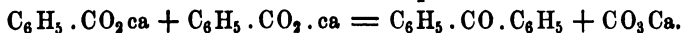


Ähnliche Reactionen sind auch mittelst Ketonen, Aldehydsäuren und Ketonsäuren einerseits, Phenol und tertiären Anilinen andererseits ausgeführt worden.

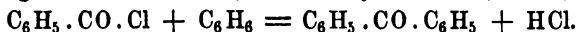
3. Durch Einwirkung von Benzoëssäure auf Benzol bei Gegenwart von P_2O_5 entsteht Benzophenon (*Mers*, B. 6, 536):



4. Durch Erhitzen der gemischten Kalksalze aromatischer Säuren entstehen Benzophenon resp. analoge Ketone (nach der allgemeinen Bildungsweise 2. der Ketone, S. 144), so aus benzoësaurem Kalk für sich Benzophenon:



5. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.Cl}$, etc. auf Benzol etc. unter Vermittelung von Aluminiumchlorid entstehen gleichfalls Ketone (*Friedel-Crafts* u. *Ador*, B. 10, 1854):



Auch hier (und bei 3) können statt der Benzolkohlenwasserstoffe Phenole (besser Phenoläther) oder tertiäre Amine verwendet werden.

5^a. Da die Säurechloride aus Benzolen, Phosgen und Chlorzink entstehen, so können statt ihrer unter den geeigneten Bedingungen aus diesen Agentien sich *direct* Ketone bilden.

6. Die obigen Ketone werden, wie stets, durch Destillation über Zinkstaub, durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor etc. (s. S. 44) in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe verwandelt.

1. **Diphenylmethan**, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$, wird aus Benzylchlorid, Benzol und Chloraluminium dargestellt. Weisse Nadeln von sehr niedrigem Schmelzpunkt (26°). In Alkohol und Aether leicht löslich; riecht angenehm orangeartig und siedet unzersetzt bei 262° .

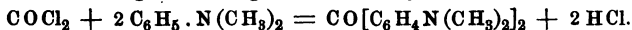
Bildet Nitro-, Amido- und Oxyderivate. Durch Einwirkung von Brom in der Hitze erhält man **Diphenylbrommethan**, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHBr}$, welches durch Erhitzen mit Wasser auf 150° in

Benzhydrol, Diphenylcarbinol, $(C_6H_5)_2CH.OH$, übergeht. Letzteres entsteht auch aus Benzophenon durch Natriumamalgam. Seideglänzende Nadeln. Besitzt durchaus den Charakter eines secundären Alkohols, bildet also Ester, Amin etc. und ist leicht oxydirbar zum zugehörigen Keton, dem

Benzophenon, Diphenylketon, $(C_6H_5)_2CO$. Letzteres wird durch Destillation von benzoösaurem Kalk (*Peligo* 1834) dargestellt, und entsteht auch direct durch Oxydation des Diphenylmethans mit Chromsäure. Es ist das einfachste rein aromatische Keton und zeigt vollkommenen Ketoncharakter, ist also reducierbar zu Benzhydrol, bildet mit Phosphorpentachlorid ein Dichlorid, $(C_6H_5)_2C:Cl_2$, verbindet sich mit Phenylhydrazin etc.

Es ist ausgezeichnet durch seinen Dimorphismus, indem es entweder in grossen rhombischen Prismen, Sm.-P. 49^0 (stabil), oder in Rhomboëdern, Sm.-P. 27^0 (labil), krystallisirt. S.-P. 297^0 . Schmelzendes Kali zersetzt es zu Benzoösaure und Benzol.

Unter seinen Derivaten ist zu erwähnen das Di-p-Diamidobenzophenon, $CO(C_6H_4.NH_2)_2$, welches aus Fuchsin durch Kochen mit Salzsäure entsteht. Sm.-P. 237^0 . Seine Tetramethylverbindung, Tetramethyldiamidobenzophenon, $CO[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, entsteht durch Einwirkung von Phosgen auf Dimethylanilin:



Es steht in naher Beziehung zu Farbstoffen, indem es durch weitere Behandlung mit Dimethylanilin in Methylviolett (s. d.), durch Einwirkung von Ammoniak resp. Aminbasen in Auramin resp. Derivate desselben (schöne gelbe Farbstoffe) übergeht (B. 20, 3260).

Die Parastellung der Amidgruppen ist besonders nachgewiesen worden.

p-Dioxybenzophenon, $[C_6H_4(OH)]_2CO$, entsteht u. a. bei der Zersetzung complicirter Farbstoffe (Rosanilin, Aurin) durch Erhitzen mit Wasser oder Alkalien. Kann synthetisch aus Anisaldehyd erhalten werden (B. 14, 328) und enthält daher die Hydroxyle in Parastellung. — Ein Derivat des o-Dioxybenzophenons ist das

Diphenylenketonoxyd, Xanthon, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ O \end{smallmatrix} > C_6H_4$ (*Graebe*, A. 254, 265), welches aus Phenylsalicylsäure (S. 405) leicht durch Wasserabspaltung mittelst conc. Schwefelsäure entsteht. Seine Dioxyverbindung ist das **Euxanthon**, $(HO)C_6H_3 < \begin{smallmatrix} CO \\ O \end{smallmatrix} > C_6H_3(OH)$, welches aus einer gelben Malerfarbe, Indischgelb, „Piuri“, dargestellt und auch synthetisch erhalten worden ist. Hellgelbe Nadeln. Sm.-P. 240^0 .

Homologe des Diphenylmethans; Fluoren.

2. **Diphenyläthan**, $(C_6H_5)_2CH-CH_3$ („unsymmetrisches“; siehe S. 438), wird aus Benzol und Paraldehyd nach S. 424, 2. gewonnen. Unzersetzt siedende Flüssigkeit. Von ihm leitet sich ab die

Benzilsäure, *Diphenylglycolsäure*, $(C_6H_5)_2C(OH)-CO_2H$, welche aus Benzil (S. 439) beim Schmelzen mit Kali (durch moleculare Umlagerung) entsteht. Nadeln oder Prismen, in conc. Schwefelsäure mit blutrother Farbe löslich. Wird durch Jodwasserstoff reducirt zu

Diphenylelessigsäure, $(C_6H_5)_2CH-CO_2H$ (Nadeln oder Blättchen), welche ihrerseits synthetisch aus Phenylbromessigsäure, $C_6H_5-CHBr-CO_2H$, Benzol und Zinkstaub nach Bildungsweise 1., S. 424, erhalten worden ist (*Constitutionsbeweis*). Durch Oxydation bilden beide Substanzen Benzophenon; es wird also wie in den einfacheren Fällen aller Kohlenstoff abgespalten, welcher nicht mit den Benzolkernen direct verbunden ist.

3. **Phenyltolylmethane**, $C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_3$. Von diesen entstehen die p- und o-Verbindung aus Benzylchlorid und Toluol nach S. 424. Sie liefern bei der Oxydation die entsprechenden **Phenyltolylketone**, $C_6H_5-CO-C_6H_4-CH_3$ (s. d. Uebersicht S. 424), und weiter die **Benzoylbenzoëssäuren**, $C_6H_5-CO-C_6H_4-CO_2H$ (B. 6, 907). Unter diesen ist die o-Säure (Sm.-P. 127°) z. B. auch synthetisch durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Benzol und Aluminiumchlorid darstellbar. Sie sind zu Benzhydrylbenzoëssäuren (-Anhydrid) resp. Benzylbenzoëssäuren (s. Uebersicht) reducirbar. Durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid auf 180° liefert die o-Säure Anthrachinon, wie denn überhaupt vom o-Phenyltolylmethan und -keton aus verschiedene Uebergänge zur Anthracenreihe (s. d.) führen.

4. **Fluoren**, *Diphenylenmethan*, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} > CH_2$, steht zum Diphenylmethan in gleicher Beziehung wie Carbazol (S. 422) zum Diphenylamin. Es ist ein Diphenyl- und gleichzeitig ein Methanderivat. Im Steinkohlentheer enthalten. Bildet sich beim Durchleiten von Diphenylmethan durch glühende Röhren (wie Diphenyl aus Benzol), und aus Diphenylenketon durch glühenden Zinkstaub. Farblose, violett fluorescirende Blättchen; Sm.-P. 113°, S.-P. 295°. Das zugehörige Keton, **Diphenylenketon**, $C_{12}H_8:CO$ (gelbe Prismen, Sm.-P. 84°), wird u. a. durch Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Kalk erhalten, durch nascirenden Wasserstoff in **Fluorenalkohol** (S. 424; farblose Blätter, Sm.-P. 153°) und durch schmelzendes Kali in Diphenylcarbon-säure, $C_6H_5-C_6H_4-CO_2H$, übergeführt.

XXIX. Triphenylmethangruppe.

Durch dreimaligen Eintritt von Phenyl in das Methan entsteht das Triphenylmethan, $CH(C_6H_5)_3$, dem auch wieder

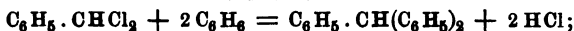
Homologe, z. B. Diphenyltolylmethan, $\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, Phenyl-
ditolylmethan, $\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, etc. correspondiren.

Diese Kohlenwasserstoffe sind von besonderem Interesse als Muttersubstanzen ausgedehnter Reihen von Farbstoffen.

Ihre **Bildung** erfolgt in analoger Weise wie die der Diphenylmethanderivate durch Vermittelung von Zinkstaub oder Aluminiumchlorid bei Anwendung chlorhaltiger, durch Vermittelung von Phosphorsäureanhydrid bei Verwendung sauerstoffhaltiger Verbindungen.

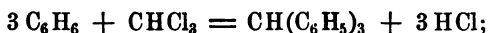
So entsteht das Triphenylmethan:

1. aus Benzalchlorid und Benzol:

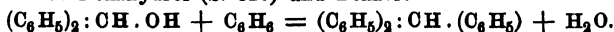


1^a. aus Benzaldehyd, Benzol und Chlorzink (s. S. 425);

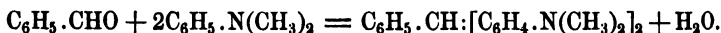
2. aus Chloroform und Benzol durch Aluminiumchlorid:



3. aus Benzhydrol (S. 426) und Benzol:



Aus Benzaldehyd und Dimethylanilin entsteht die Leukobase des Bittermandelölgrüns (S. 430):



Durch Verwendung von anderen Aminbasen, sowie von Phenolen wird eine Reihe verwandter Verbindungen (oft Farbstoffe) dargestellt, wobei man die Wasserabspaltung durch Chlorzink, concentrirte Schwefelsäure oder wasserfreie Oxalsäure erleichtert.

1. **Triphenylmethan**, $\text{C}_{19}\text{H}_{16}$, $= \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (*Kekulé* und *Franchimont*, B. 5, 906). Aus Chloroform und Benzol darstellbar (*Friedel-Crafts*; vgl. A. 194, 252; Nebenproduct Diphenylmethan); desgl. aus Paraleukanilin, $\text{C}_{19}\text{H}_{13}(\text{NH}_2)_3$, durch Diazotirung (Eliminirung der Amidogruppen, *E. u. O. Fischer*). Schöne weisse Prismen, in kaltem Alkohol schwer, in heissem, wie in Aether und Benzol leicht, in Wasser nicht löslich. Sm.-P. 93°, S.-P. 359°.

Krystallisirt aus Benzol mit einem Molecül „Krystallbenzol“, eine bei vielen Triphenylmethanderivaten zu beobachtende Erscheinung. Durch Behandeln des Triphenylmethans mit Brom wird das Methanwasserstoffatom gegen Brom ausgetauscht unter Bildung von

Triphenylmethanbromid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{CBr}$, welches beim Kochen mit Wasser in

Triphenylcarbinol, $(C_6H_5)_3C \cdot (OH)$, übergeht. Glänzende Prismen, Sm.-P. 159^0 , unzersetzt destillierbar. Kann auch direct aus Triphenylmethan durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung dargestellt werden.

Rauchende Salpetersäure wirkt auf Triphenylmethan ein unter Bildung von **Trinitro-triphenylmethan**, $(C_6H_4 \cdot NO_2)_3CH$ (gelbe Schuppen), welches durch Chromsäure in

Trinitrotriphenylcarbinol, $(C_6H_4 \cdot NO_2)_3C(OH)$, übergeführt wird. Letzteres giebt bei der Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig **Pararosanilin**, $(C_6H_4 \cdot NH_2)_3C \cdot OH$, ersteres **Paraleukanilin** (S. 431).

Mit dem Triphenylmethan sind homolog die

2. Diphenyltolylmethane, $(C_6H_5)_2 : CH \cdot C_6H_4(CH_3)$. Auch von ihnen leiten sich Farbstoffe ab, besonders von **Diphenylm-tolylmethan** $(CH_3$ zum Methankohlenstoffatom in Metastellung), welches aus dem gewöhnlichen Leukanilin (S. 431) durch Diazotirung darstellbar ist. Kleine Prismen, Sm.-P. $59,5^0$.

Triphenylmethanfarbstoffe.

Unter den Derivaten des Triphenylmethans und Diphenyltolylmethans sind besonders interessant diejenigen, welche aus ihnen durch Eintritt von Amid, Hydroxyl oder Carboxyl hervorgehen. Der Eintritt von drei Amid- oder Hydroxylgruppen führt sie in die Leukoverbindungen von z. Th. sehr wichtigen Farbstoffen über.

Zwei Amidgruppen sind zur Entwicklung des vollen Farbstoffcharakters nur dann genügend, wenn die Amidwasserstoffatome gegen Alkoholradicale ersetzt sind.

Man unterscheidet die Gruppen:

1. des Diamido-triphenylmethans (Bittermandelölgrüngruppe);
2. des Triamido-triphenylmethans (Rosanilingruppe);
3. des Trioxy-triphenylmethans (Auringruppe);
4. der Triphenylmethancarbonsäure (Eosingruppe).

Leukobasen oder **Leukoverbindungen** von Farbstoffen nennt man Verbindungen, welche durch Reduction der Farbstoffe (unter Addition von meist 2 Atomen Wasserstoff) entstehen, im Gegensatz zu letzteren ungefärbt sind und durch Oxydation wieder in sie übergeführt werden.

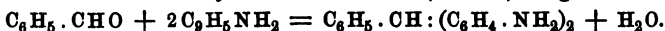
Alle Farbstoffe der Triphenylmethangruppe, ferner Indigo, Methylenblau, Safranin etc. sind im Stande, solche Leukoverbin-

dungen zu bilden. Als Reductionsmittel dienen meist Zink und Salzsäure, Zinnchlorür oder Schwefelammonium.

Die Rückoxydation der Leukoverbindungen erfolgt oft schon rapid durch den Sauerstoff der Luft (Indigweiss, Leukomethylenblau), in der Triphenylmethangruppe langsamer und oft minder glatt. Leukobittermandelölgrün geht leicht durch Bleisuperoxyd in saurer Lösung, Leukanilin durch Erhitzen mit Chloranil in alkoholischer Lösung, oder beim Erhitzen des salzsauren Salzes für sich, oder mit concentrirter Arsensäurelösung oder mit Metalloxyden (wie Eisenoxydhydrat) in die zugehörige Farbbase über.

1. Diamidotriphenylmethangruppe.

Diamidotriphenylmethan, $C_6H_5-CH(C_6H_4.NH_2)_2$. Wird durch Einwirkung von Chlorzink (oder von rauchender Salzsäure) auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Anilinsulfat (-chlorid) dargestellt:



Glänzende Prismen. Die farblosen Salze liefern durch Oxydation einen unbeständigen blauvioletten Farbstoff (Benzalviolett). Durch Methylierung geht die Base über in

Tetramethyl-di-p-amidotriphenylmethan, *Leukomalachitgrün*, $C_6H_5-CH=[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$, welches durch Erhitzen von Benzaldehyd und Dimethylanilin mit Chlorzink, Phosphoroxychlorid oder entwässelter Oxalsäure dargestellt wird (S. 428; O. Fischer, A. 206, 103). Weisse Blättchen oder Prismen. Bildet als zweiwerthige Base farblose Salze und wird langsam an der Luft, sofort in schwefelsaurer Lösung durch Bleisuperoxyd in

Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol,

$C_6H_5.C(OH)-[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (resp. dessen Sulfat), übergeführt. Die freie Base wird durch Fällern ihrer Salze mit Alkali erhalten. Sie bildet farblose Nadeln und löst sich in der Kälte in Säure farblos auf, beim Erwärmen aber tritt die intensiv grüne Färbung der Salze hervor (Erklärung s. S. 433).

Das Chlorzinkdoppelsalz resp. Oxalat dieser Base bilden den werthvollen Farbstoff **Bittermandelölgrün** (*Malachitgrün*, *Victoriagrün*), in Wasser leicht lösliche grüne Tafeln. Derselbe ist auch direct durch Erhitzen von Benzotrichlorid mit Dimethylanilin und Chlorzink darstellbar (*Doebner*).

Das **Brillantgrün** ist die correspondirende Aethylverbindung.

Verwendet man statt Benzaldehyd o-, m- oder p-Nitrobenzaldehyd, so erhält man Nitroderivate des (Leuko-) Malachitgrüns.

Das diesen analoge **p-Nitrodiamidotriphenylmethan**, $C_6H_4(NO_2)-CH(C_6H_4.NH_2)_2$, kann man aus p-Nitrobenzaldehyd, Anilinsulfat und Schwefelsäure darstellen. *Es geht durch Reduction*

in *Paraleukanilin* über. Durch Reduction der isomeren m- und o-Verbindungen entstehen Isomere des Leukanilins [Pseudo- und Ortholeukanilin], welche durch Oxydation violette und braune Farbstoffe liefern.

2. Rosanilingruppe.

Das Fuchsin wurde zuerst 1856 von *Natanson*, kurz darauf von *A. W. Hofmann* (bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Anilin) erhalten, und 1859 zuerst technisch gewonnen. Die wissenschaftlichen Untersuchungen *A. W. Hofmann's* datiren von 1861 an. Die chemische Constitution wurde durch *Emil* und *Otto Fischer* (1878, A. 194, 242) aufgeklärt (s. a. *Caro* u. *Graebe*, B. 11, 1116).

Die Rosanilinfarbstoffe leiten sich theils vom Triphenylmethan, theils vom Diphenyl-m-tolylmethan ab; im ersteren Falle bezeichnet man sie oft als Paraverbindungen („Pararosanilin“, weil aus Anilin und Paratoluidin dargestellt; „Pararosanilsäure“).

Paraleukanilin, $C_{19}H_{19}N_3$, und **Leukanilin**, $C_{20}H_{21}N_3$, entstehen durch Reduction der zugehörigen Trinitroverbindungen, sowie der entsprechenden Farbstoffbasen, des Pararosanilins resp. Rosanilins (ersteres auch durch die des p-Nitrodiamidotriphenylmethans). Die freien Leukobasen werden aus ihren Salzen durch Ammoniak als weisse oder röthliche flockige Niederschläge gefällt, und krystallisiren in farblosen Nadeln oder Blättchen vom Sm.-P. 148° resp. 100° . Sie bilden als dreiwerthige Basen farblose, krystallisirbare Salze.

Pararosanilin, $C_{19}H_{19}N_3O$, und **Rosanilin**, $C_{20}H_{21}N_3O$, sind die den Fuchsinfarbstoffen zu Grunde liegenden Basen.

Darstellung. In der Technik wird zur Fuchsin Darstellung entweder ein Gemenge von Anilin mit o- oder p-Toluidin durch syrupförmige Arsensäure oxydirt, oder ein Gemisch von Nitrobenzol mit Anilin und Toluidin unter Zusatz von Eisen und Salzsäure erhitzt (*Coupler*). Statt des Nitrobenzols kann auch Nitrotoluol Anwendung finden.

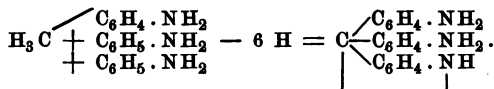
Statt der Arsensäure können zur Oxydation auch dienen: Zinnchlorid, Quecksilberchlorid oder -nitrat u. s. f.

Lässt man in dem Oxydationsgemisch das o-Toluidin weg, so entsteht Pararosanilin, bei Anwesenheit jener Base aber Rosanilin.

Reines Anilin, für sich oxydirt, bildet gar kein Fuchsin, sondern indulinartige Produkte (s. Indulin).

Es erklärt sich dies dadurch, dass zur Fuchsinbildung ein Kohlenstoffatom erforderlich ist, welches die Bindung der Benzolkkerne übernimmt („Methankohlenstoff“); bei der Einwirkung von Tetrachlor-

kohlenstoff auf Anilin stammt es vom ersteren, bei der Oxydation eines Gemisches von Anilin und Toluidin von der Methylgruppe des letzteren her, entsprechend der Bildungsleichung:



Eigenschaften. Pararosanilin und Rosanilin werden durch Fällen ihrer Salzlösungen mit Alkalien erhalten. Sie krystallisiren aus heissem Wasser oder Alkohol in farblosen Nadeln oder Blättchen, welche sich an der Luft röthen. Sie sind dreiwertbige Basen, stärker als Ammoniak.

Vermögen mit salpetriger Säure Tridiazoverbindungen zu geben, welche beim Kochen mit Wasser in die zugehörigen Phenolfarbstoffe (Aurin und Rosolsäure) übergehen; sie sind daher primär.

Salze. Die Salze des Rosanilins und Pararosanilins:

Fuchsin, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{Cl}$, **salpetersaures Rosanilin**, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_3(\text{NO}_3)$, **essigsäures Rosanilin** etc. sind die eigentlichen Farbstoffe. Während sie in Lösung prächtig fuchsinroth gefärbt sind und intensive Färbekraft besitzen (sie gehen ohne Beize auf Wolle und Seide), sind die Krystalle prächtig metallisch-grün, cantharidenglänzend, von einer derjenigen der Lösung annähernd complementären Farbe. Sie sind in heissem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich.

Die Lösung des Fuchsin wird durch schweflige Säure entfärbt, indem eine additionelle Verbindung, **fuchsin-schweflige Säure**, entsteht. Die entfärbte Lösung ist ein empfindliches Reagens auf Aldehyde, durch welche sie violettroth gefärbt wird (s. S. 141; B. 21, R. 149 etc.).

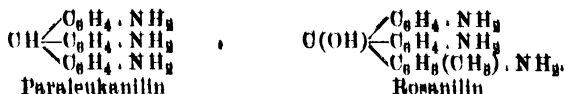
Ausser den obigen Salzen existiren auch saure Salze, z. B. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{Cl} + 2\text{HCl}$ (gelbbraun), welche mit viel Wasser in die neutralen Salze und freie Säure dissociiren.

Umsetzungen. Durch Erhitzen des Rosanilins mit Chlor- oder Jodwasserstoff auf 200° wird es in Anilin und Toluidin gespalten. Beim Ueberhitzen mit Wasser liefert das Pararosanilin p-Dioxybenzophenon (S. 426; B. 11, 1434), Ammoniak und Phenol. Beim Kochen mit Salzsäure spaltet sich Rosanilin in p-Diamidobenzophenon (S. 426) und o-Toluidin (B. 16, 1928; 19, 107; 22, 988).

Constitution. Die Beziehungen zwischen den Rosanilinen und Triphenylmethan sind durch die Ueberführung des Leukanilins durch Diazotirung in Diphenyltolylmethan, und die entsprechende Umwandlung des Paraleukanilins in Triphenylmethan aufgeklärt worden (E. und O. Fischer, s. o.).

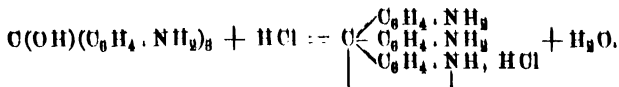
Paraleukanilin ist also Triamidotriphenylmethan, Leukanilin Triamidiphenyltolylmethan. Die zugehörigen Farbstoff-

basen sind die entsprechenden Carbinole, z. B. das Rosanilin = Triamidodiphenyltolylcarbinol. Die drei Amidogruppen sind nach N. 480 synthetisch einföhrbar. So sind auf die drei Benzolreste gleichmässige vertheilt, was z. B. aus der Synthese des Paraleukanilins mittelst p-Nitrobenzaldehyd (S. 480) hervorgeht. Man hat also folgende Formeln:



Die drei Amidogruppen stehen zum Methankohlenstoff in Parastellung. Dies ergibt sich: 1) aus der Ueberföhrbarkeit des Pararosanilins in p-Dioxybenzophenon und des Rosanilins in p-Diamidobenzenphenon; 2) aus dem Nachweis, dass das Diamidotriphenylmethan, welches aus Benzaldehyd und Anilin entsteht, eine Di-para-Verbindung ist, da es in Di-p-oxybenzophenon öberföhrbar ist (B. 12, 1400); 3) aus der Synthese des Paraleukanilins mittelst p-Nitrobenzaldehyd und Anilin (B. 15, 100); welche erweist, dass auch die dritte (aus der Nitrogruppe stammende) Amidogruppe die Parastellung einnimmt.

Bei der Salzbildung tritt Wasserabspaltung ein, indem eine eigenthömlische Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung entsteht:



Die analoge Wasserabspaltung beobachtet man auch bei der Salzbildung der Malachitgrönbases, hier jedoch erst in der Wärme, wie sich daraus ergibt, dass sie sich in kalten Säuren farblos löst, und die intensive Färbung der Salze erst beim Erwärmen der Lösung hervortritt.

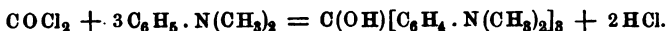
Homologe und Isomere des Rosanilins s. o. S. 481, u. B. 15, 1455.

Derivate des Rosanilins.

1) Methylierte Rosaniline (Hofmann, Lauth).

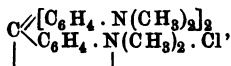
Die rothe Farbe des Pararosanilins und Rosanilins wird durch den Eintritt von Methyl oder Aethyl in eine mit der Zahl dieser Gruppen zunehmend violette Farbe verwandelt. Die Salze des Hexamethylpararosanilins haben eine prächtig blauviolette Nuance. Man kann zur Darstellung dieser „Methylviolette“ entweder 1) fertiges Rosanilin methylieren (durch Chlormethyl etc.), oder 2) statt des Anilins methyliertes Anilin (Dimethylanilin) der Oxydation (z. B. mit Kupfersalzen) unterwerfen (hierbei entstehen

Pararosanilinderivate), oder endlich 3) Phosgen auf Dimethylanilin (oder letzteres auf zunächst gebildetes Tetramethyldiamidobenzophenon) einwirken lassen (s. B. 17, Ref. 339):



In letzterem Falle entsteht Hexamethylviolett, welches schön krystallisiert („**Krystallviolett**“), während die auf anderem Wege dargestellten Methylviolette amorphe Gemische von Hexa-, Penta- und Tetramethylrosanilin sind.

Das salzsaure Salz des Hexamethylrosanilins hat offenbar die Constitution:



indem zur Wasserabspaltung das Wasserstoffatom eines Molecüls angelagerter Salzsäure mit verwendet wird.

Das Hexamethylcarbinol enthält kein Amidwasserstoffatom mehr. Weiter einwirkendes Chlor- oder Jodmethyl kann also sich nur noch addiren. Hierbei tritt nun ein Farbenumschlag von Violett in Grün ein: die Verbindung $\text{C}_{19}\text{H}_{12}(\text{CH}_3)_6\text{N}_3\text{Cl}$, CH_3Cl ist ein grüner, als **Methylgrün** (Lichtgrün) bezeichneter Farbstoff.

2) *Phenylirte Rosaniline*. Durch successiven Eintritt von Phenyl, C_6H_5 , in das Rosanilin entstehen zuerst violette, dann (bei drei Phenylgruppen) blaue Farbstoffe. Das salzsaure

Triphenylrosanilin ist ein schöner blauer, in Wasser unlöslicher, in Alkohol löslicher Farbstoff („Anilinblau“). Man gewinnt es durch Erhitzen von Rosanilin mit Anilin bei Gegenwart von Benzoëssäure, wobei Ammoniak austritt, oder durch Oxydation von bereits phenylirtem Anilin, d. i. Diphenylamin, bei Gegenwart von z. B. Oxalsäure. Letztere liefert dabei den Methankohlenstoff. Das so entstehende schöne „Diphenylaminblau“ (**Spritblau**) ist ein Pararosanilinderivat.

Durch Condensation von Tetramethyldiamidobenzophenon mit Phenyl- α -naphtylamin (s. d.) entsteht das **Victoriablau**.

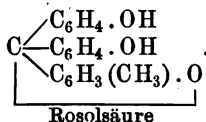
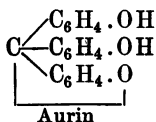
Die wasserunlöslichen Farbstoffe werden durch Sulfurirung wasserlöslich und stellen dann das **Alkaliblau**, **Wasserblau**, **Lichtblau** etc. des Handels vor.

Auch Fuchsin, Methylviolett, Methylgrün etc. sind in Sulfosäuren übergeführt worden, welche als **Säurefuchsin** (**Fuchsin S**), **Säureviolett**, **Säuregrün** etc. technische Verwendung finden.

3. Trioxytriphenylmethan, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_3$ (Auringruppe).

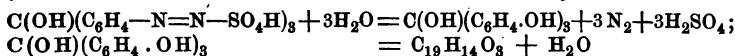
Die Rosolsäure wurde 1834 von *Runge* zuerst beobachtet.

Die sauerstoffhaltigen Analoga des Pararosanilins und Rosanilins sind das **Aurin**, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3$, und die **Rosolsäure**, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3$:



Dieselben besitzen gleichfalls Farbstoffcharakter, sind aber nicht „basische“, sondern „saure“ Farbstoffe (Phenolfarbstoffe), zudem von weit geringerem Werth als die beschriebenen stickstoffhaltigen Farben.

Sie entstehen aus den Diazoverbindungen des Pararosanilins etc. (S. 432) durch Kochen mit Wasser (*Caro* und *Wanklyn*, 1866):



(das zunächst entstehende Carbinol ist nicht existenzfähig und spaltet Wasser ab). Aus dieser nahen Beziehung zu den Rosanilinen folgen die oben gegebenen Constitutionsformeln.

Ferner bildet sich Aurin durch Erhitzen von Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure auf 130 bis 150° (*Kolbe-Schmitt* 1859), wobei die Oxalsäure den Methankohlenstoff liefert; analog entsteht Rosolsäure durch Oxydation von Phenol plus Kresol durch Arsensäure plus Schwefelsäure. Phenol allein bildet durch Oxydation keine Rosolsäure.

Aurin und Rosolsäure sind schöne, metallisch grün glänzende Nadeln oder Prismen, die sich in Alkalien mit fuchsinrother Farbe lösen und durch Säuren aus der Lösung wieder gefällt werden. Die Alkalisalze sind wenig beständig (ein Ammoniaksalz existirt, dunkelrothe, blau schillernde Nadeln). Sonderbarer Weise hat aber Aurin auch schwach basische Eigenschaften. Durch Reduction entstehen die Leukoverbindungen, **Leukaurin**, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_3$, und **Leukorosolsäure**, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_3[\text{CH}_3] \cdot \text{OH})$, farblose Nadeln von Phenolcharakter. Ueberhitzen mit Wasser führt das Aurin in p-Dioxybenzophenon, $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2$, und Phenol, Ueberhitzen mit Ammoniak in Pararosanilin über.

Das im Buchenholztheer enthaltene **Pittakall**, *Eupitton*, ist ein hexamethoxyliertes Aurin, $\text{C}_{19}\text{H}_8(\text{OCH}_3)_6\text{O}_3$.

4. Triphenylmethancarbonsäure (Eosingruppe).

(Vgl. *Baeyer*, A. 183, 1; 202, 36.)

Triphenylmethancarbonsäure, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H})$.

Farblose Nadeln, Sm.-P. 162°. Entsteht durch Reduction des

Ist in Wasser fast unlöslich, löst sich aber in Alkalien mit schön rother Farbe, welche durch Säurezusatz wieder verschwindet. Es ist daher ein wichtiger Indicator; s. B. 17, 1017, 1097. Bildet ein **Diacetyl-derivat**. Constitution s. o. Wird durch Kali und Zinkstaub zu

Phenolphthalin reducirt (farblose Nadeln), das sich in Alkali farblos löst, aber leicht wieder zum Phtalein zurückeroxydirt.

Fluoresceïn, Resorcin-phtaleïn, $C_{20}H_{12}O_5 + H_2O$, wird aus Phtalsäureanhydrid und Resorcin durch Erhitzen auf 200° dargestellt. Es bildet ein gelbrothes bis dunkelrothes Krystallpulver, das sich in Alkohol mit gelbrother Farbe, in Alkali mit rother Farbe und prachtvoller grüner Fluorescenz löst. Reducirbar zum Phtalin „Fluorescin“. Durch Brom entsteht **Tetrabromfluoresceïn**, rothe Krystalle, dessen Kaliumsalz, $C_{20}H_6Br_4O_5 K_2$, den prächtigen Farbstoff **Eosin** bildet.

Abkömmlinge des 1,3-Dioxybenzols, welche die Stellung 5 unbesetzt enthalten, bilden in analoger Weise fluorescirende Farbstoffe.

Statt Phtalsäure kann man auch gechlorte, gebromte etc. Phtalsäuren anwenden, so dass eine ganze Reihe von gelbrothen bis (bei zunehmendem Halogengehalt) violettrothen Eosinen (Tetrabromdijodeosin etc.), gleich **Erythrosin**, **Rose de Bengale**, **Phloxin** etc. darstellbar ist. Bemerkenswerth ist, dass auch manche anderen zweibasischen Säuren (z. B. Bernsteinsäure), sowie Benzoësäure fluoresceïnartige Körper bilden können.

Ersetzt man im Fluoresceïn die beiden Hydroxyle der Resorcinreste durch die Gruppe $N(C_2H_5)_2$, so erhält man das (**Tetraäthyl-Rhodamin**, $C_{20}H_{10}O_5[N(C_2H_5)_2]_2$, einen prächtig fluorescirenden rothen basischen Farbstoff. Es entsteht durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Diäthyl-m-amidophenol (S. 375).

Gallein, $C_{20}H_{10}O_7$, erhält man aus Pyrogallol und Phtalsäureanhydrid. Es löst sich in Alkalien mit blauer Farbe. Es enthält 2 Atome Wasserstoff weniger als das normale Phtaleïn des Pyrogallols. Man nimmt in ihm wie im Coerulignon zwei superoxydartig gebundene Sauerstoffatome an.

Sein Phtalin, das **Gallin**, $C_{20}H_{14}O_7$, wird durch concentrirte Schwefelsäure in das „**Phtalidin**“, Coerulin, $C_{20}H_{12}O_6$, und dies durch Oxydation in das „**Phtalideïn**“, Coeruleïn, $C_{20}H_8O_6$, einen werthvollen olivengrünen Farbstoff, übergeführt. Muttersubstanz der beiden letzteren Verbindungen ist das Phenylanthranol (S. 451). Näheres: A. 209, 249.

XXX. Dibenzylgruppe.

In den Verbindungen der Dibenzylgruppe hängen, wie aus ihren Bildungsweisen etc. hervorgeht, die beiden Benzolkerne

durch zwei Kohlenstoffatome zusammen. Sie werden durch Oxydation alle in Benzoëssäure übergeführt.

U e b e r s i c h t.		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5$ Dibenzyl	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CH—C}_6\text{H}_5$ Stilben	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}\equiv\text{C—C}_6\text{H}_5$ Tolan
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—CO—C}_6\text{H}_5$ Desoxybenzoïn	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH(OH)—CH(OH)—C}_6\text{H}_5$ Hydrobenzoïne	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH(OH)—CO—C}_6\text{H}_5$ Benzoïn	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CO—C}_6\text{H}_5$ Benzil	

Man kann das Dibenzyl als symmetrisches Diphenyläthan (unsymmetrisches s. S. 427), das Stilben als s-Diphenyläthylen, das Tolan als Diphenylacetylen bezeichnen.

Dibenzyl, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$. Durch Behandeln von Benzylchlorid (2 Mol.) mit Natrium kann man die beiden frei werdenden Reste $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{—}$ (Benzyl) verketten unter Bildung von Dibenzyl, eines Kohlenwasserstoffs, der dem Ditolyl und Phenyltolylmethan isomer ist. Nadeln oder Blättchen, Sm.-P. 52° , unzersetzt flüchtig.

Stilben, *Diphenyläthylen*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$, wird z. B. durch Einwirkung von Natrium auf Benzalchlorid oder Bittermandelöl, ferner beim Ueberleiten von Toluol oder Dibenzyl über erhitztes Bleioxyd erhalten. Monokline Blätter oder Prismen, Sm.-P. 125° , gleichfalls unzersetzt siedend. Hat vollkommen den Charakter eines Olefins, indem es sich z. B. mit Brom zu Stilbendibromid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CHBr—CHBr—C}_6\text{H}_5$, verbindet, und durch Jodwasserstoff in Dibenzyl übergeht. Beim Behandeln des Stilbendibromids mit alkoholischem Kali entsteht Tolan (s. u.); mit essigsäurem Silber bilden sich zwei Di-Essigsäureester, welche durch Verseifung mit alkoholischem Ammoniak Hydro- und Isohydrobenzoïn liefern (s. u.).

p-Diamidostilben, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}(\text{NH}_2)_2$, und seine Disulfosäure, entstehen aus p-Nitrotoluol bzw. dessen Sulfosäure durch Behandlung mit Natriummethylat und darauf folgende Reduction. Sie dienen wie Benzinidin zur Darstellung von „substantiven“ Farbstoffen (S. 422).

Tolan, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, entsteht aus Stilbendibromid wie Acetylen aus Aethylenbromid. Blättchen oder Säulen vom Sm.-P. 60° . Vereinigt sich mit Chlor zu einem Di- und einem Tetrachlorid.

Hydrobenzoïn und **Isohydrobenzoïn**, *s-Diphenylglycol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$, gleich $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH(OH)—CH(OH)—C}_6\text{H}_5$, entstehen ausser aus Stilbenbromid (s. o.) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Bittermandelöl. Ersteres bildet rhombische Tafeln, Sm.-P. 138° , letzteres vierseitige Prismen, Sm.-P. 119° . Beide Verbindungen sind physicalisch isomer; ebenso ihre Diacetylerester (A. 198, 115, 191).

Die in der Uebersicht weiter aufgeführten Verbindungen *Benzoin*, *Benzil* und *Desoxybenzoin* hängen mit einander, wie schon die Formeln zeigen, relativ nahe zusammen und sind gleichfalls aus dem Bittermandelöl darstellbar. Letzteres condensirt (S. 139) sich unter dem Einfluss von Cyankalium in alkoholischer Lösung zu

Benzoin ($2C_7H_6O = C_{14}H_{12}O_2$). Dasselbe bildet schöne glänzende Prismen; es wird durch nascirenden Wasserstoff in Hydrobenzoin übergeführt und entsteht auch daraus durch Oxydation. Es reducirt *Fehling'sche* Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Benzil.

Benzil, $C_6H_5-CO-CO-C_6H_5$, entsteht aus Benzoin durch Oxydation mit Salpetersäure. Grosse sechseckige Prismen, Sm.-P. 95° . Es geht durch Chromsäure in Benzoësäure über. Durch nascirenden Wasserstoff wird es je nach den Bedingungen zu Benzoin oder Desoxybenzoin reducirt. Es reagirt mit Hydroxylamin; das entstehende **Benzildioxim**, $(C_6H_5)_2 : [C(N.OH)]_2$, existirt in drei stereoisomeren Modificationen. Vgl. *Auwers* und *V. Meyer*, B. 21, 3510; 22, 705.

Desoxybenzoin, $C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_5$, ist ausser aus Benzil auch durch Einwirkung des Chlorids der Phenyleessigsäure, $C_6H_5-CH_2-CO.Cl$, auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium darstellbar. Grosse Tafeln, Sm.-P. 55° ; unzersetzt destillirbar. Durch Jodwasserstoff geht es in Dibenzyl über. Eines seiner Methylenwasserstoffe ist wie im Acetessigester leicht austauschbar gegen Alkyl. Man nennt den Rest $C_6H_5-CH-CO-C_6H_5$ „Desyl“.

Durch Erhitzen von Benzil mit alkoholischem Kali entsteht unter eigenthümlicher Umlagerung (ähnlich der Pinakolinbildung, S. 150) die **Benzilsäure**, $(C_6H_5)_2 = C(OH)-CO_2H$ (S. 427).

Eine Reihe dem Dibenzyl etc. homologer Verbindungen sind bekannt. Auch Carboxylgruppen können in Dibenzyl und Stilben eintreten unter Bildung von „Phenylzimmtsäure“, „Diphenylbernsteinsäure“, „Stilbendicarbonsäure“ etc.

Anhang.

Auch mehr als zwei Kohlenstoffatome können die Verbindung zweier (mehrerer) Benzolkerne übernehmen. Im Indigo z. B. sind die beiden Benzolreste durch vier Kohlenstoffatome verbunden, desgleichen in seinem Stammkohlenwasserstoff, dem

Diphenyldiacetylen, $C_6H_5-C \equiv C-C \equiv C-C_6H_5$ (*Baeyer*). Dasselbe entsteht durch Oxydation des Phenylacetylenkupfers, $C_6H_5-C \equiv C.Cu$, mit alkalischer Ferricyankaliumlösung und bildet lange, bei 88° schmelzende Nadeln, welche mit Brom zu einem Octobromid zusammentreten. Sein in analoger Weise aus o-Nitrophenylacetylen darstellbares **o-Dinitro-Derivat** giebt beim Behandeln mit Schwefelsäure und dann Schwefelammonium (S. 415) Indigo (B. 15, 52).

Durch drei Kohlenstoffatome hängen zwei Benzolreste zusammen in der **Dibenzoylessigsäure**, $(C_6H_5.CO)_2 = CH-CO_2H$, einer Diketon-säure, deren Ester aus Benzoylessigester durch Benzoylchlorid erhalten

wird. Die freie Säure (Nadeln, Sm.-P. 109°) wird beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure und das Diketon **Dibenzoylmethan**, $(C_6H_5CO)_2=CH_2$, übergeführt. In letzterem, einer festen, unzersetz siedenden Substanz, ist der Wasserstoff der Methylengruppe durch den Einfluss der beiden an sie gebundenen Carbonyle gegen Metalle ersetzbar, so dass es sich in Alkalien löst und durch Säuren wieder ausgeschieden wird. Durch erneute Einwirkung von Benzoylchlorid auf seine Natriumverbindung erhält man ein **Tribenzoylmethan**, $(C_6H_5.CO)_3CH$.

Verwandt mit Dibenzyl sind ferner:

Tetraphenyläthan, $(C_6H_5)_2=CH-CH=(C_6H_5)_2$ (grosse Säulen), und

Tetraphenyläthylen, $(C_6H_5)_2=C=C=(C_6H_5)_2$ (feine Nadeln).

Verbindungen mit condensirten Benzolkernen.

In den hochsiedenden Theilen des Steinkohlentheers sind eine Anzahl complicirter Kohlenwasserstoffe vorhanden, darunter besonders das Naphtalin, $C_{10}H_8$, das Anthracen, $C_{14}H_{10}$, und das isomere Phenanthren, $C_{14}H_{10}$. Ersteres findet sich in den bei 180 bis 200°, letztere in den bei etwa 340 bis 360° siedenden Fractionen.

Diese Körper haben im Vergleich zum Benzol eine complicirtere Zusammensetzung, und zwar unterscheidet sich die Zusammensetzung des Naphtalins von der des Benzols um C_4H_2 , die des Anthracens und Phenanthrens von derjenigen des Naphtalins um die gleiche Differenz. Diese Kohlenwasserstoffe zeigen in ihrem Verhalten die völligste Analogie mit Benzol, so dass sich von ihnen fast genau dieselben Arten von Verbindungen ableiten lassen, wie vom Benzol selbst.

Thatsächlich sind sie unzweifelhaft Benzolderivate; Anthracen giebt bei der Oxydation Benzoësäure, Naphtalin Phtalsäure, Phenanthren Diphensäure. Aus den Bildungsweisen und dem Verhalten (s. u.) dieser Kohlenwasserstoffe kann man schliessen, dass zur Bildung ihrer Moleküle Benzolkerne in der Weise zusammentreten, dass je zwei (oder zweimal zwei) benachbarte Kohlenstoffatome ihnen gemeinsam sind. Weiteres s. S. 441 und S. 449.

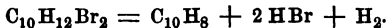
XXXI. Naphtalingruppe.

Naphtalin.

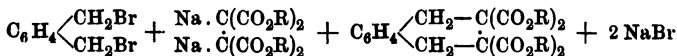
Naphtalin, $C_{10}H_8$. Entdeckt 1820 von *Garden*. Ist im Steinkohlentheer vorhanden und krystallisirt aus den bei 180 bis 200° übergegangenen Fractionen desselben aus.

Bildung. 1. Durch Einwirkung der Glühhitze auf sehr viele kohlenstoffhaltige Substanzen, so beim Durchleiten von Methan, Aethylen, Acetylen, Alkohol, Essigsäure etc. durch glühende Röhren, gleichzeitig mit Benzol, Styrol etc.

2. Beim Ueberleiten von Phenylbutylendibromid, $C_6H_5-CH_2-CH_2-CHBr-CH_2Br$, über schwach glühenden Aetzkalk (*Aronheim*):



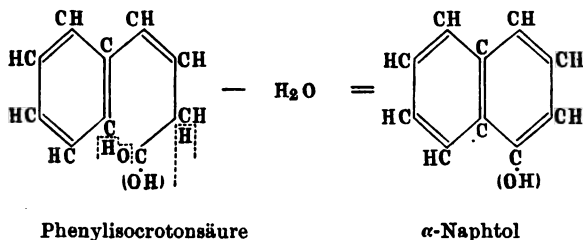
3. Durch Einwirkung von o-Xylylenbromid (S. 329) auf die Natriumverbindung des Acetylentetracarbonsäureesters (Aethantetracarbonsäureesters, S. 247) entsteht nach der Gleichung:



„Hydronaphtalintetracarbonsäureester“, und hieraus durch Abspaltung der Carboxylgruppen und des überschüssigen Wasserstoffs Naphtalin (*Baeyer* und *Perkin*, B. 17, 448).

4. Das α -Naphtol, $C_{10}H_7(OH)$, entsteht aus siedender Phenylisocrotonsäure (S. 403) durch Abspaltung von Wasser (*Fittig* und *Erdmann*, B. 16, 43) und giebt beim Erhitzen mit Zinkstaub Naphtalin. Weiteres s. u.

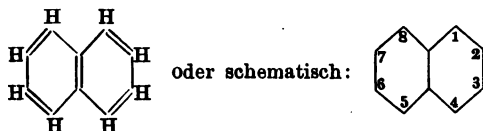
Constitution. Dass das Naphtalin einen Benzolrest enthält, in welchem zwei in *Ortho*-Stellung befindliche Wasserstoffatome durch die Gruppe $(C_4H_4)''$ vertreten sind, geht sowohl aus seiner Oxydirbarkeit zu Phtalsäure wie z. B. aus seiner Bildung aus o-Xylylenbromid hervor. Dass die vier Kohlenstoffatome dieser Gruppe ohne Verzweigung an einander gebunden sind, zeigt die Bildung des α -Naphtols (s. o. Bildungsweise 4.), aus welcher gleichzeitig folgt, dass das Endkohlenstoffatom der Seitenkette in den bereits vorhandenen Benzolkern eingreift unter Bildung eines neuen sechsgliedrigen Ringes:



Dass thatsächlich im Naphtalinmolecul *zwei* (sogenannte „condensirte“) Benzolkerne vorhanden sind, geht daraus hervor, dass bei Zerstörung nicht nur des einen, sondern auch des anderen sechsgliedrigen Ringes Phtalsäure resp. Derivate derselben entstehen.

So lässt sich z. B. das α-Nitronaphtalin (S. 444) oxydiren zu Nitrophtalsäure, $C_6H_3(NO_2)(CO_2H)_2$, folglich ist der die Nitrogruppe bindende Benzolring intact geblieben. Reducirt man aber das Nitro zu Amidonaphtalin und oxydirt dies, so erhält man keine Amidophtalsäure oder ein Oxydationsproduct derselben, sondern Phtalsäure selbst: ein Beweis, dass diesmal der die Amidogruppe bindende Benzolkern zerstört und der andere intact geblieben ist (Graebe 1880). (Einen analogen Beweis Graebe's s. A. 149, 20.)

Das Naphtalin erhält daher die Constitutionsformel (Erlenmeyer 1866):



Eigenschaften. Naphtalin bildet in Wasser unlösliche, in heissem Alkohol und Aether leicht, in kaltem Alkohol und Ligroin schwer lösliche, glänzende Blätter von charakteristisch theerartigem Geruch. Sm.-P. 80° , S.-P. 218° . Ausgezeichnet durch seine Sublimirbarkeit und Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen.

Das Naphtalin dient wesentlich zur Bereitung von Phtalsäure (für Eosin etc.) und von Naphtylaminen und Naphtolen (für Azofarbstoffe); auch zur Carburirung von Leuchtgas. Es wirkt stark antiseptisch und findet therapeutische Verwendung. Es bildet mit Pikrinsäure eine moleculare Verbindung.

Es addirt, weit leichter als Benzol, zwei oder vier Atome Wasserstoff unter Bildung von Naphtalindihydrür, $C_{10}H_8 \cdot H_2$, und -tetrahydrür,

$C_{10}H_8 \cdot H_4$ (durchdringend riechende Flüssigkeiten, die in der Hitze wieder rückwärts zerfallen). Durch intensive Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor lässt sich auch der zweite Benzolkern hydriren, so dass schliesslich ein Naphthalindekahydrür, $C_{10}H_{18}$, entsteht.

Analog bildet Naphthalin mit Chlorgas, leichter wie Benzol, Additionsproducte; z. B. Naphthalindichlorid, $C_{10}H_8 \cdot Cl_2$, und Naphthalintetrachlorid, $C_{10}H_8 \cdot Cl_4$, wiew letzteres (Sm.-P. 182°) durch Salpetersäure glatter als Naphthalin selbst zu Phtalsäure oxydirt wird.

Abkömmlinge des Naphthalins.

Die Substitutionsproducte etc. des Naphthalins können Mono-, Bi- etc. -Derivate desselben sein.

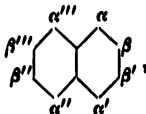
Die Monoderivate existiren stets in zwei isomeren, als α - und β -Verbindung unterschiedenen Formen, also:

$C_{10}H_7Cl$ $\begin{matrix} \alpha \\ \beta \end{matrix}$ } Ohlornaphthalin; $C_{10}H_7NH_2$ $\begin{matrix} \alpha \\ \beta \end{matrix}$ } Naphtylamin

$C_{10}H_7(OH)$ $\begin{matrix} \alpha \\ \beta \end{matrix}$ } Naphtol; $C_{10}H_7 \cdot OH_3$ $\begin{matrix} \alpha \\ \beta \end{matrix}$ } Methylnaphthalin.

Durch eine der S. 307 ff. gegebenen ähnliche Beweisführung hat man nachweisen können, dass im Naphthalin je vier Wasserstoffatome gleichwerthig sind, so dass in ihm die α -Stellung viermal, und zwar zweimal in jedem Benzolkern, vorkommt (Atterberg).

Die oben gegebene Constitutionsformel des Naphthalins giebt von dieser Thatsache in vorzüglicher Weise Rechenschaft, indem nach ihr die Stellungen 1 = 4 = 5 = 8, und 2 = 3 = 6 = 7 sind, aber 1 nicht gleich 2 ist. Dass in den α -Verbindungen die Stellung 1 = 4 = 5 = 8 besetzt ist:



ist durch Liebermann (A. 183, 225), Reverdin u. Nölting (B. 13, 36) und Fittig u. Erdmann (vergl. Bildungsweise 4, Seite 441) begründet worden.

Von den Biderivaten des Naphthalins sind in beträchtlicher Zahl Isomere bekannt; theoretisch können sich vom Naphthalinschema bei gleichen Substituenten zehn, bei ungleichen vierzehn isomere Biderivate ableiten.

Die Stellung 1:8, gleich $\alpha:\alpha''$, wird als „Peri“-Stellung bezeichnet; sie ähnelt bis zu einem gewissen Grad der Ortho-Stellung.

Bromnaphthaline.

Das direct darstellbare α -Bromnaphthalin geht durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid z. Th. in die β -Verbindung über.

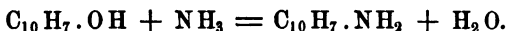
Nitronaphtaline.

α -Nitronaphtalin, $C_{10}H_7.NO_2$ (*Laurent* 1835), entsteht direct durch Nitriren des Naphtalins. Gelbe Prismen; Sm.-P. 61° . Siedet unzersetz und geht durch weitere Nitrirung in Di-, Tri- und Tetranitronaphtaline über.

β -Nitronaphtalin entsteht aus β -Naphtylamin nach der *Sandmeyer'schen* Methode (Seite 333). Hellgelbe Nadeln.

Naphtylamine; Naphtalinsulfosäuren etc.

α -Naphtylamin, $C_{10}H_7.NH_2$ (*Zinin*), wird durch Reduction von α -Nitronaphtalin dargestellt. Es entsteht auch leicht durch Erhitzen von α -Naphtol mit Chlorcalciumammoniak (während Anilin aus Phenol analog nur schwierig entsteht):



Es bildet in Alkohol leicht lösliche, farblose Nadeln oder Prismen vom Sm.-P. 50° und S.-P. 300° . Es sublimirt leicht und riecht unangenehm fäcalartig. Es bräunt sich an der Luft. Gewisse Oxydationsmittel, z. B. Eisenchlorid, erzeugen in den Lösungen seiner Salze einen blauen Niederschlag; andere bilden ein rothes Oxydationsproduct. Chromsäure oxydirt zu α -Naphtochinon (s. u.). Es ist dem Anilin im Uebrigen sehr ähnlich.

Das isomere **β -Naphtylamin**, $C_{10}H_7.NH_2$ (*Liebermann* 1876), wird aus β -Naphtol durch Erhitzen im Ammoniakstrome oder mit Chlorzinkammoniak dargestellt. Perlmutterglänzende, geruchlose Blättchen, Sm.-P. 112° ; S.-P. 294° . Beständiger als α -Naphtylamin; wird durch Oxydationsmittel nicht gefärbt.

Beide Naphtylamine sind reducirbar zu Tetrahydroverbindungen. Das **Tetrahydro- α -naphtylamin** ist seiner Muttersubstanz sehr ähnlich, z. B. diazotirbar; das **Tetrahydro- β -naphtylamin** hingegen gleicht einem Amin der Fettreihe; es wird von salpetriger Säure nicht diazotirt, sondern in ein sehr beständiges Nitrit übergeführt. Bei der Oxydation der α -Verbindung entsteht Adipinsäure, bei jener der β -Verbindung o-Carbohydrozimmtsäure, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO_2H \\ < \\ CH_2-CH_2-CO_2H \end{smallmatrix}$. Daher ist in der β -Verbindung der das Amid tragende, in der α -Verbindung der andere Benzolkern hydrirt. Vgl. *Bamberger* u. A. (B. 21, 847, 1112; 22, 625, 767).

Von beiden Naphtylaminen leiten sich wieder ab **Methyl-, Dimethyl-naphtylamine**, **Phenyl- α - und - β -naphtylamine** (technisch wichtig), **Nitronaphtylamine**, **Diamidonaphtaline** oder **Naphtylen-**

diamine, $C_{10}H_8(NH_2)_2$, **Diasoverbindungen**, welche den Diazoverbindungen des Benzols, zumal in ihrer Fähigkeit, Azofarbstoffe zu liefern, vollkommen analog sind etc.

Das aus α -Naphtylamin durch salpetrige Säure entstehende

Diasoamidonaphtalin, $C_{10}H_7-N=N-NH-C_{10}H_7$, lagert sich analog dem Diasoamidobenzol leicht um in **Amidoazonaphtalin**, $C_{10}H_7-N=N-C_{10}H_8.NH_2$ (braunrothe Nadeln mit grünem Metallglanz), welches diazotirbar ist und dessen Diazoverbindung beim Kochen mit Alkohol das **Azonaphtalin**, $C_{10}H_7-N=N-C_{10}H_7$, der α -Reihe liefert (rothe, stabilblau glänzende Prismen). Letzteres ist nach den sonst für Azobenzol geltenden Methoden nicht oder sehr schwierig darstellbar.

Die beiden aus Naphtalin und concentrirter Schwefelsäure beim Erhitzen entstehenden **Naphtalinsulfosäuren**, $C_{10}H_7(SO_3H)$ (krySTALLINISCHE, zerfließliche Körper), von denen die α -Säure durch Erhitzen mit Schwefelsäure sich in die β -Säure umlagert, vermögen durch Schmelzen mit Alkalien die beiden Naphtole, durch Erhitzen mit Cyankalium die zwei **Cyannaphtaline**, $C_{10}H_7.ON$ (krySTALLISIRENDE, unzersetzt destillirbare Verbindungen), zu liefern.

Naphtalindisulfosäuren, $C_{10}H_6(SO_3H)_2$. Zwei isomere β - β -Säuren (2:6 und 2:7) entstehen beim Sulfuriren des Naphtalins mit concentrirter Schwefelsäure bei 180 bis 200°, während mit Schwefelsäurechlorhydrin in der Kälte eine α - α -Säure (1:5) sich bildet.

Naphtylaminsulfosäuren, $C_{10}H_6(NH_2)(SO_3H)$, sind in grösserer Zahl bekannt. Die **Naphtionsäure**, $(NH_2:SO_3H=1:4)$, entsteht durch Sulfurirung des α -Naphtylamins; sie wird zur Darstellung von Azofarben verwendet, wie auch mehrere Isomere und Naphtylamindisulfosäuren.

Naphtole.

α - und β -**Naphtol**, $C_{10}H_7.OH$, finden sich im Steinkohlentheer und sind ausser aus den Naphtalinsulfosäuren (s. o.) auch durch Diazotirung der Naphtylamine leicht darstellbar. Sie bilden in heissem Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche, phenolartig riechende, glänzende Blättchen. Das α -**Naphtol** (*Griess* 1866) hat den Sm.-P. 95° und S.-P. 282°, das β -**Naphtol** (*Schäffer* 1869) den Sm.-P. 122° und S.-P. 288°. Beide sind leicht flüchtig. Sie besitzen einen *phenolartigen* Charakter, haben jedoch dabei *mehr Aehnlichkeit* mit *Alkoholen* als die Phenole der Benzolreihe, indem ihre Hydroxylgruppen weit reactionsfähiger sind als die der letzteren und z. B. leicht gegen NH_2 (s. o.) ausgetauscht werden können. β -Naphtol ist ein Antisepticum.

Eisenchlorid oxydirt beide unter violetten (α) oder grünlichen (β) Farbenscheinungen zu **Dinaphtolen**, $C_{20}H_{12}(OH)_2$, welche den Diphenolen (S. 421) entsprechen und Abkömmlinge von Dinaphtylen (s. u.) sind.

Durch vorsichtige Oxydation von α -Naphtol entsteht **o-Zimmtcarbonsäure**, $C_6H_4(CO_2H)-CH=CH-CO_2H$, von β -Naphtol hingegen **o-Carboxylphenylglyoxylsäure**, $C_6H_4(CO_2H)-CO-CO_2H$.

Beide Naphtole bilden **Aethyläther**, $C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_2H_5$, **Acetylnaphtole**, $C_{10}H_7 \cdot O(C_2H_5O)$ etc.

Betol, *Naphtosalol*, $C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO-C_6H_4(OH)$, der Salicylsäure-ester des β -Naphtols, ein weisses Krystallpulver vom Sm.-P. 95° , findet therapeutisch ähnlich dem Salol Verwendung.

Von den Naphtolen leiten sich wie von den Phenolen wieder **Nitro-**, **Di-**, **Trinitro-**, **Nitroso-** (s. f. S.), **Amidoverbindungen** etc. ab.

Das **Dinitro- α -naphtol**, $C_{10}H_5(NO_2)_2 \cdot OH$, bildet als Calciumsalz das **Martiusgelb** (Naphtalingelb), und seine Sulfosäure das **Naphtolgelb S** (*Caro*), einen geschätzten gelben Farbstoff.

Die Nitro- und Nitrosonaphtole liefern durch Reduction

Amidonaphtole, $C_{10}H_6(NH_2)(OH)$, gleich den Amidophenolen leicht veränderliche Substanzen (Constitution $NH_2:OH$ in der α -Verbindung = 1:4, in der β -Verbindung = 1:2).

Eine Reihe **Naphtol-mono-, -di- etc. -sulfosäuren** sind bekannt und von hoher technischer Wichtigkeit (s. u.).

Durch Einwirkung von Diazoverbindungen, auch Diazonaphtalin-sulfosäuren, auf Naphtylamine und Naphtole und speciell deren Sulfosäuren entsteht eine Reihe sehr wichtiger Azofarbstoffe (siehe auch bei Benzidin); z. B.:

Orange II, $= C_6H_4(SO_3Na)-N=N-C_{10}H_6(OH)[\beta]$; die **Ponceaux** und **Bordeaux**, meist aus diazotirtem Xylidin oder Cumidin dargestellt;

Echthroth C, $C_{10}H_6(SO_3Na)-N=N-C_{10}H_5(OH)(SO_3Na)$;

Biebricher Scharlach,

$C_6H_4(SO_3Na)-N=N-C_6H_4-N=N-C_{10}H_6(OH)$,

Brillantschwarz,

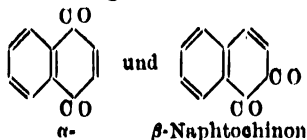
$C_{10}H_5(SO_3Na)_2-N=N-C_{10}H_6-N=N-C_{10}H_4(OH)(SO_3Na)_2$.

Dioxynaphtaline; Naphtochinone.

Dioxynaphtaline, $C_{10}H_6(OH)_2$. Es sind verschiedene Isomere bekannt. Zwei von ihnen, die **Hydronaphtochinone**, sind analog dem Hydrochinon durch Chromsäure zu chinonartigen Verbindungen (s. S. 381), den Naphtochinonen, oxydirbar.

Das α -**Naphtochinon**, $C_{10}H_6O_2$, entsteht auch durch Oxydation von Naphtalin, α -Naphtylamin, α -Amidonaphtol etc. mit Chromsäure. Gelbe rhombische Tafeln. Sm.-P. 125° . Es ist das vollkommene Analogon des gewöhnlichen Chinons, riecht demselben ähnlich und ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

Das β -Naphtochinon (gelbrothe Blättchen, schwärzt sich beim Erhitzen auf 115 bis 120°) riecht nicht und ist nicht flüchtig, so dass es mehr Aehnlichkeit mit Phenanthrenchinon (s. d.) besitzt. Man schreibt den beiden Verbindungen die Diketon-Formeln



zu (siehe *Schultz*, Steinkohlentheer, 2. Aufl., S. 722), da sie mit Hydroxylamin reagiren unter Bildung von Oximen, der sogenannten Nitrosonaphtole, welche man auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Naphtole erhält.

Auch Oxynaphtochinone, $C_{10}H_6O_2(OH)$, sind bekannt.

Das gewöhnliche Oxynaphtochinon ist ein Hydroxylderivat des α -Naphtochinons ($O:O:OH = 1:4:2$). Ein isomeres Oxynaphtochinon ($O:O:OH = 1:4:5$), das Juglon, kommt in den Nusschalen vor (gelbe Nadeln) und ist synthetisch darstellbar (B. 20, 934).

Ein Dioxynaphtochinon, $C_{10}H_4O_2(OH)_2$, ist das Naphtasarin, Alizarinschwarz, ein werthvoller Farbstoff, welcher durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf α -Dinitronaphtalin entsteht, und sich den Alizarinfarbstoffen ähnlich verhält.

Homologe des Naphtalins und verwandte Kohlenwasserstoffe; Carbonsäuren.

α - und β -Methylnaphtalin, $C_{10}H_7 \cdot CH_3$, sowie Dimethylnaphtaline, $C_{10}H_6(CH_3)_2$, finden sich im Steinkohlentheer. Sie lassen sich synthetisch aus Naphtalin nach analogen Methoden wie die Homologen des Benzols aus diesem erhalten.

Die Naphtoëssäuren, $C_{10}H_7 \cdot (CO_2H)$, werden aus den Cyanaphtalinen durch Verseifung, und auch nach anderen S. 392 ff. besprochenen synthetischen Methoden dargestellt, und bilden feine, in heissem Wasser schwer lösliche Nadeln, die beim Destilliren mit Kalk in Naphtalin und Kohlensäure zerfallen. Von ihnen leiten sich ab Oxynaphtoëssäuren, $C_{10}H_6(OH)(CO_2H)$, welche mit der Salicylsäure oder ihren Isomeren verwandt sind.

Von Naphtalindicarbonsäuren, $C_{10}H_6(CO_2H)_2$, ist z. B. bekannt die Naphtalsäure (1:8), welche bei höherer Temperatur ein dem Phthalsäureanhydrid ähnliches Anhydrid bildet.

Phenylnaphtalin, $C_{10}H_7(C_6H_5)$, besteht aus einer Verbindung eines Naphtalin- und eines Benzolkerns und ist daher dem Diphenyl, $C_6H_5-C_6H_5$, analog. — Aehnliches gilt vom

Dinaphtyl, $C_{10}H_7-C_{10}H_7$, welches auch analog dem Diphenyl Derivate (s. o. Dinaphtole) liefern kann. Die Theorie lässt drei Modificationen (α - α -, β - β - und α - β -Verbindung) voraussehen.

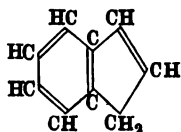
448 XXXII. Anthracen- und Phenanthrengruppe.

Ein *Abkömmling* des Naphtalins ist auch das

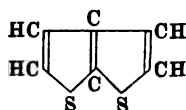
Acenaphten, $C_{12}H_{10}$, gleich $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \\ H_2 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} H_2 \\ \diagdown \diagup \\ H_2 \end{smallmatrix}$ (1:8), welches sich im Steinkohlentheer findet. Farblose Prismen; Sm.-P. 95° , S.-P. 277° .

Anhang. Inden, Thiophthen.

Eine dem Naphtalin ähnliche Constitution besitzen:



und



Inden, = C_9H_8

Thiophthen, = $C_6H_4S_2$.

Ersteres erscheint als hervorgegangen aus der Verschmelzung eines Benzol- und eines Pentamethylenringes, letzteres analog aus zwei Thiophenringen. Das **Inden** ist nur in Derivaten bekannt (vgl. z. B. A. 247, 129).

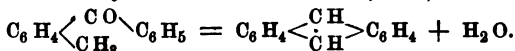
Thiophthen entsteht aus Citronensäure durch Erhitzen mit Phosphortrisulfid und bildet ein Oel vom S.-P. 225° (B. 19, 2444).

XXXII. Anthracen- und Phenanthrengruppe.

A. Anthracen.

Anthracen, $C_{14}H_{10}$. (*Dumas* und *Laurent* 1832; *Fritzsche* 1857.) *Bildung*: 1. Bei den pyrogenen, zu Benzol und Naphtalin führenden Reactionen (S. 441) entsteht ausser diesen auch Anthracen.

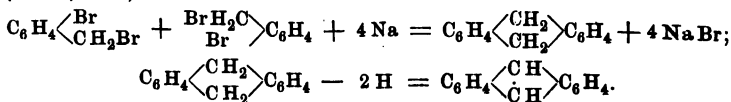
2. Durch Erhitzen von o-Tolylphenylketon mit Zinkstaub (B. 7, 16; mit Bleioxyd entsteht Anthrachinon, s. u.):



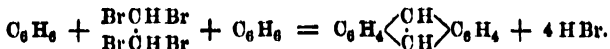
3. Aus Benzylchlorid beim Erhitzen mit Wasser auf 200° (neben Dibenzyl, B. 7, 276):



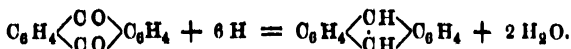
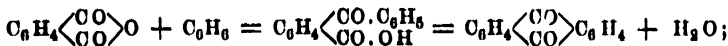
4. Aus o-Brombenzylbromid und Natrium in ätherischer Lösung; dabei entsteht zunächst Hydroanthracen, welches durch Oxydation (z. Th. spontan bei der Reaction) in Anthracen übergeht (B. 12, 1965):



5. Beim Erhitzen von Benzol mit symmetrischem Tetrabrom-
äthan und Aluminiumchlorid (B. 16, 623):

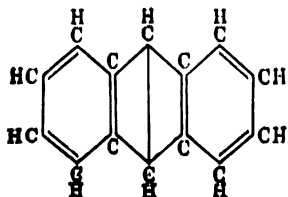


6. Durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Benzol
und Aluminiumchlorid entsteht *o-Benzoylbenzoesäure*, und hieraus
durch Erhitzen mit Phosphorpentoxyd *Anthrachinon* (Behr und
v. Dorp, B. 7, 578), welches durch Reduction mit Zinkstaub
Anthracen liefert:

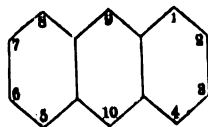


7. Aus Alizarin durch Zinkstaub s. S. 458.

Constitution. Nach obigen Bildungsweisen und nach seiner
Beziehung zum Anthrachinon, dessen Constitution z. B. aus
Bildungsweise 6. hervorgeht, enthält das Anthracenmolecul *zwei*
Benzolkerne, C_6H_4 , *welche durch eine Gruppe* C_2H_2 (*Mittelgruppe*)
mit einander verbunden sind. Die Kohlenstoffatome dieser Mittel-
gruppe sind nach Bildungsweise 5. auch unter einander gebunden,
und nehmen an jedem Benzolkern die *Ortho*-Stellung zu einander
ein (nach Bildungsweise 2. und 6. an einem, nach 4. auch an dem
anderen Benzolkern; weitere Beweise s. z. B. v. Pechmann, B. 12,
2124). Somit ist die Constitution des Anthracens die folgende
(Graebe und Liebermann, A. Spl. 7, 813):



oder schematisch



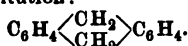
Die beiden Kohlenstoffatome der Mittelgruppe bilden also mit den
mit ihnen verbundenen Kohlenstoffatomen der Benzolkerne einen neuen
sechsgliedrigen Ring, so dass man das Anthracen auch als durch
Verschmelzung dreier Benzolkerne hervorgegangen betrachten kann.

Eigenschaften und Verhalten. Das Anthracen bildet farblose
Tafeln von prächtig blauer Fluorescenz; es ist in Wasser unlös-
lich, schwer in Alkohol und Aether, leicht in heissem Benzol

450 XXXII. Anthracen- und Phenanthrengruppe.

löslich. Sm.-P. 213° , S.-P. über 360° . Giebt mit Pikrinsäure schöne rothe Nadeln einer additionellen Verbindung.

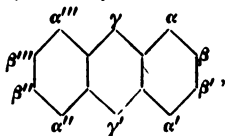
Wird durch Sonnenlicht in das (polymere?) Paraanthracen, $(C_{14}H_{10})_x$, verwandelt. Reductionsmittel führen es über in Anthracenhydrür, $C_{14}H_{12}$ (s. o. Bildungsweise 4.), weisse, in Alkohol leicht lösliche Tafeln, Sm.-P. 107° , welches unzersetzt siedet, aber durch Glühhitze, wie Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, Anthracen zurückbildet. Es hat die Constitution:



Bei weiterer Hydrirung entstehen $C_{14}H_{16}$ und schliesslich $C_{14}H_{24}$.

Derivate des Anthracens.

Isomere Monoderivate sind nach der Theorie je drei möglich, nämlich α -, β - und γ -Verbindungen:



da im Schema S. 449 $1=4=5=8 = \alpha$, $2=3=6=7 = \beta$, und $9=10 = \gamma$ ist. Die bekannten Thatsachen stimmen hiermit vollkommen überein.

Die Stellung der eingetretenen Gruppe ergibt sich meist aus dem Verhalten der betreffenden Substanz bei der Oxydation (z. B. wird die in γ -Stellung befindliche dabei eliminirt unter Bildung von Anthrachinon) oder aus der Synthese derselben (z. B. die des Alizarins z. Th. aus seiner Bildung aus Brenzcatechin und Phtalsäure).

Das Anthrachinon, $C_6H_4(CO)_2C_6H_4$, in welchem die Wasserstoffatome 9 und 10 gegen Sauerstoff ersetzt sind, bildet nur je zwei isomere Monoderivate.

Isomere Biderivate können in sehr grosser Anzahl existiren. Uebersicht der wichtigsten Anthracenderivate s. f. S.

Von diesen Verbindungen entstehen die Substitutionsproducte direct; sie geben durch Oxydation Anthrachinon, enthalten daher das Halogen in γ -Stellung. Das β -Anthramin ist aus β -Anthrol und Ammoniak, das Anthrol aus Anthracensulfosäure und Kali, die letztere aus β -Anthrachinonmonosulfosäure durch Reduction erhalten worden. α -, β -Dioxyanthracene werden aus den Sulfosäuren durch Kalischmelze, die zwischen Hydroanthracen und Anthrachinon stehenden Körper Hydranthranol, Oxanthranol, Anthranol, Anthrahydrochinon (Liebermann) durch Reduction des Anthrachinons erhalten. Oxyanthracene scheinen auch im Theer vorzukommen. Die Phtalidine entstehen aus den Phtalinen (S. 436) durch concentrirte Schwefelsäure, nach dem Schema (S. 452):

Uebersicht über die wichtigsten Anthracenderivate.

$C_{14}H_9Cl$ $C_{14}H_8Cl_2$ $C_{14}H_8Br_2$ $C_{14}H_9 \cdot NO_2$	Chlor-, Dichlor-, <i>Dibromanthracene</i> (γ) unbekannt	$C_{14}H_9 \cdot NH_2$ <i>Anthramin</i> (β) $C_{14}H_9 \cdot SO_3H$ β -A.-Sulfosäure $C_{14}H_8(SO_3H)_2$ { α - und β - Anthra- cendisulfosäure
---	---	---

$C_{14}H_9(OH)$ *Oxyanthracene*:

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \text{C} \diagdown \\ \text{OH} \end{smallmatrix} C_6H_3 \cdot OH$	α β	<i>Anthrol</i>	$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \text{C} \diagdown \\ \text{OH} \end{smallmatrix} C_6H_4$	<i>Anthranol</i> (γ)
$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \text{C} \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} C_6H_4$	Anthron, hydr. :	$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \text{C} \diagdown \\ \text{CH(OH)} \end{smallmatrix} C_6H_4$	Hydranthra- nol (γ)	

$C_{14}H_8(OH)_2$ *Dioxyanthracene*:

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{O(OH)} \\ \diagup \text{C} \diagdown \\ \text{O(OH)} \end{smallmatrix} C_6H_4$	<i>Anthrahydrochinon</i> (isomer: { <i>Rufol</i> , <i>Flavol</i> , <i>Chrysazol</i>)
--	--

$C_{14}H_8O_2$ *Anthrachinon*:

$C_{14}H_7O_2(SO_3H)$ $C_{14}H_6O_2(SO_3H)_2$	Anthrachinon- mono-, di-sulfon.	$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH(OH)} \\ \diagup \text{C} \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} C_6H_4$	<i>Oxanthranol</i>
--	------------------------------------	--	--------------------

$C_{14}H_7O_2(OH)$ *Oxyanthrachinone*:

$C_6H_4(CO)_2C_6H_3(OH)$: α = Erythroxy-, β = Oxyanthrachinon.

$C_{14}H_6O_2(OH)_2$ *Dioxyanthrachinone*:

$C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$: $\alpha\beta$ = **Alizarin**, α' = Chinizarin, $\alpha\gamma'$ = Purpuroxanthin etc.

$C_6H_3(OH)(CO)_2C_6H_3(OH)$: Anthraflavinsäure, Insanthraflavinsäure, Anthrarufin, Chrysazin etc.

$C_{14}H_5O_2(OH)_3$ *Trioxyanthrachinone*:

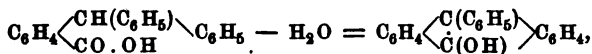
$C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_3$: $\alpha\beta\alpha'$ = **Purpurin**.

Isomer: Flavopurpurin, Anthrapurpurin etc.

Tetraoxyanthrachinone: Anthrachryson, Rufopin.

Hexaoxyanthrachinon: Ruffgallussäure.

$C_{14}H_9(CH_3)$ <i>Methylanthracene</i>	$C_{14}H_9(CH_3)_2$ <i>Dimethylanthracene</i>
$C_{14}H_9(C_6H_5)$ <i>Phenylanthracen</i> etc.	$C_{14}H_9(COO_2H)\left\{ \begin{array}{l} \textit{Anthracencarbon-} \\ \textit{säure } (\alpha, \beta, \gamma) \end{array} \right.$
$C_6H_4\left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \text{C} \diagdown \\ CHH \end{array} \right\rangle C_6H_4$ <i>Alkylanthra- hydräre</i>	$C_6H_4\left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \text{C} \diagdown \\ CR(OH) \end{array} \right\rangle C_6H_4$ <i>Alkylhydran- thranole</i>
$C_6H_4\left\langle \begin{array}{c} O(OH) \\ \diagup \text{C} \diagdown \\ C(C_6H_5) \end{array} \right\rangle C_6H_4$ <i>Phenylanthra- nol (Phthalidine)</i>	$C_6H_4\left\langle \begin{array}{c} CO \\ \diagup \text{C} \diagdown \\ O(C_6H_5) \end{array} \right\rangle C_6H_4$ <i>Phenyl- oxanthra- nol (Phthalideine)</i>



Triphenylmethancarbonsäure

Phenylanthranol

(siehe übriges B. 18, 2150), und sind zu Phtalideinen (z. B. Coerulein, S. 437) oxydirbar. γ -alkylierte Anthracene entstehen aus alkylirten Hydranthranolen (die man ihrerseits durch Alkali und Jodalkyl aus Hydranthranol darstellt) durch Wasserabspaltung, γ -Phenylanthracen aus Phenylanthranol (einem Phtalidin) durch Glühen mit Zinkstaub. (Isomere Alkylanthracene s. u.)

Besonders wichtig sind Anthrachinon und seine Oxyverbindungen.

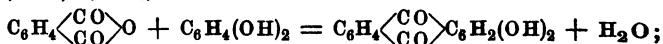
Anthrachinon, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$ (*Laurent* 1834). Bildung s. o. Entsteht leicht durch Oxydation von Anthracen mit Chromsäure in Eisessig; bildet sich auch bei der Destillation von benzoësaurem Kalk.

Glänzende gelbe, in heissem Benzol lösliche Prismen oder Nadeln von grosser Sublimationsfähigkeit und hoher Beständigkeit gegen Oxydationsmittel. Sm.-P. 277°. Jodwasserstoff bildet bei 150° Anthracen oder dessen Dihydrür. Schmelzendes Kali verwandelt es in Benzoëssäure. Hat weniger Chinon- als Ketoncharakter (*Zincke, Fittig*); durch schweflige Säure wird es nicht reducirt und bildet mit Hydroxylamin ein Oxim.

Ist bromirbar, nitrirbar, sulfurirbar. Die **Anthrachinon- β -monosulfosäure** bildet gelbe Blättchen; von **Disulfosäuren** sind sowohl zwei aus Anthrachinon direct entstehende als auch zwei aus den Anthracendisulfosäuren durch Oxydation sich bildende bekannt.

Die Kalischmelze der Sulfosäuren führt nicht glatt zu den analogen Oxyverbindungen, vielmehr wird aus der Luft noch Sauerstoff aufgenommen, so dass die Monosulfosäuren Mono- und Dioxy-, die Disulfosäuren Di- und Trioxyanthrachinone liefern. In der Technik setzt man der Schmelze daher Kaliumchlorat hinzu. — Durch längeres Schmelzen mit Kali tritt Zersetzung zu Oxybenzoëssäuren ein.

Oxyanthrachinone sind auch analog der für Anthrachinon geltenden synthetischen Bildungsweise 6. (S. 449) aus Phtalsäureanhydrid und Mono- oder Dioxybenzolen darstellbar (*Baeyer* und *Caro*, B. 7, 968; 8, 152), z. B.:

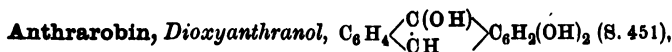


mit Phenol entstehen so die zwei Oxyanthrachinone (gelbe Nadeln), mit Brenzcatechin (1,2) das Alizarin, mit Hydrochinon das Chinizarin u. s. f. — Weiter bilden sie sich aus den Chlor- und Bromanthrachinonen durch Kalischmelze, und *m*-Oxybenzoëssäure kann direct durch Schwefelsäure unter Wasserabspaltung in Anthraflavinsäure (siehe Uebersicht) übergehen. Genauer: A. 240, 245.

Das **Alizarin**, $C_{14}H_3O_4$, ist der altbekannte schöne und wichtige Farbstoff der Krappwurzel (*Rubia tinctorum*) und ist in derselben als (leicht zerfallendes) Glycosid (S. 487), Ruberythrin-säure ($C_{26}H_{28}O_{14}$), enthalten. Neben ihm findet sich in der Krappwurzel Purpurin. Die gegenwärtige (seit 1871) technische Darstellung des Alizarins aus Anthracen (*Gräbe* und *Liebermann*, *Caro*, *Perkin*, B. 3, 359; A. 160, 130) durch Vermittelung von Anthrachinonmonosulfosäure (s. S. 452) oder z. B. Dichloranthrachinon (s. o.) beruht auf der Beobachtung von *Gräbe* und *Liebermann* (1868, B. 1, 49; A. Spl. 7, 297), dass das Alizarin durch Glühen mit Zinkstaub zu Anthracen reducirt wird.

Prächtig glasglänzende rothe Prismen oder Nadeln (sublimirt), Sm.-P. 289°; in Alkohol und Aether leicht, in heissem Wasser wenig, aber als Phenol in Alkalien leicht (mit violett-rother Farbe) löslich. Es bildet mit Metalloxyden unlösliche gefärbte Verbindungen, „*Lacke*“ (Thonerdelack, Zinnlack prächtig roth, Eisenlack schwarz-violett, Kalklack blau); die zu färbenden Zeuge werden durch vorheriges Beizen [mit Aluminiumacetat oder mit Tournantöl („Türkischroth-färberei“) etc.] zur Fixirung des Farbstoffs vorbereitet.

Durch Reduction des Alizarins mit Ammoniak und Zinkstaub entsteht:



ein gelblichweisses, durch Oxydation wieder in Alizarin übergehendes Pulver, welches wegen seiner reducirenden Eigenschaften gegen Hautkrankheiten angewandt wird.

Durch Stickstofftetroxyd wird Alizarin in einen rothgelben Farbstoff, β -**Nitroalizarin**, *Alizarinorange*, $C_{14}H_7(NO_2)O_4$, übergeführt; dieser giebt (nach der *Skraup'schen* Reaction, S. 468) mit Glycerin und Schwefelsäure das **Alizarinblau**, $C_{17}H_9NO_4$ (siehe Chinolin), einen ebenfalls werthvollen, blauen Farbstoff.

Auch **Purpurin**, **Anthrapurpurin**, **Flavopurpurin** sind werthvolle Farbstoffe und werden technisch gewonnen.

Nach *v. Kostanecki* ist die Fähigkeit dieser Verbindungen, Beizen zu färben, an die Anwesenheit zweier in Ortho-Stellung befindlichen Hydroxyle geknüpft.

Den Anthracenfarbstoffen ist in seinen Eigenschaften verwandt der gelbe Farbstoff: **Galloflavin**, $C_{13}H_6O_6$, welcher durch Einwirkung von Luft auf eine alkalische Gallussäurelösung gewonnen wird (*Bohn* und *Gräbe*; B. 20, 2827).

Homologe des Anthracens

(s. a. oben) sind im Steinkohlentheer enthalten, nämlich

Methylantracen (CH_3 in α - oder β -), $\text{C}_{14}\text{H}_9 \cdot \text{CH}_3$ (dem Anthracen ähnlich, Sm.-P. 199° , oxydirbar zu Methylanthrachinon) und

Dimethylantracen, Sm.-P. 224 bis 225° , von dem auch Isomere synthetisch dargestellt sind.

Die drei möglichen **Anthracenmonocarbonsäuren** und auch **Dicarbonsäuren** des Anthracens sind bekannt.

B. Phenanthren.

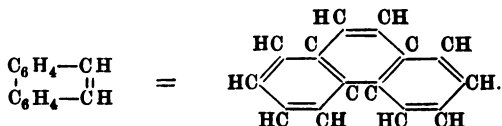
Phenanthren, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ [*Fittig* und *Ostermayer* (1872); A. 166, 361], ist im Steinkohlentheer als Begleiter des Anthracens enthalten. Farblose glänzende Blättchen (Tafeln), in Alkohol leichter als Anthracen (mit blauer Fluorescenz) löslich. Sm.-P. 100° ; S.-P. 340° . Wird von jenem durch partielle Oxydation, welche Anthracen zuerst angreift, und Destillation getrennt. — Oxydationsmittel liefern Diphensäure (S. 423).

Bildung. 1. Auf pyrogenem Wege (Durchleiten durch glühende Röhren) aus Toluol, Stilben, Dibenzyl, o-Ditoly. l.

2. Aus o-Brombenzylbromid und Na neben Anthracen (S. 448).

3. Bei der Destillation von Morphin über Zinkstaub.

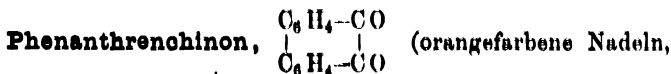
Constitution. Die Bildung des Phenanthrens aus o-Ditoly. l., und seine Oxydirbarkeit zu Diphensäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{—CO}_2\text{H}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{—CO}_2\text{H}$, zeigen, dass es ein **Diphenylderivat** ist, und an jedem Benzolkern ein Kohlenstoffatom gebunden enthält, welches (z. B. wegen seiner Bildung aus Stilben, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—}\dot{\text{C}}\text{H}$), welche der des Diphenyls aus Benzol völlig entspricht) mit dem entsprechenden anderen Kohlenstoffatom durch doppelte Bindung zusammenhängt. Da die Diphensäure eine Di-ortho-diphenyldicarbonsäure ist (*Schultz*, A. 196, 1; 203, 95), so ist auch das Phenanthren ein Diorthoderivat, und besitzt folgende Constitution:



Hiernach bilden die zwei CH-gruppen mit den mit ihnen verbundenen zweimal zwei Kohlenstoffatomen der beiden Benzolkerne des Diphenyls einen *neuen sechsgliedrigen Ring*, so dass das Phenanthren, ähnlich wie das Anthracen, auch als durch Verschmelzung dreier

Benzolkern, oder auch eines Naphtalin- und eines Benzolkernes hervorgegangen betrachtet werden kann.

Auch vom Ph. leiten sich Substitutions- und Additionsproducte (z. B. ein Tetrahydrür), Nitro-, Amido-verbindungen, Sulfosäuren, Cyanderivate, Carbonsäuren und Oxyverbindungen ab. Ein Oxyphenanthren ist das **Phenanthrol**, eine Dioxyverbindung das **Phenanthrenhydrochinon**, $C_{14}H_8(OH)_2$, welches durch Oxydation in das (auch direct aus Phenanthren durch Chromsäure entstehende)



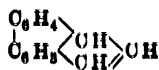
Sm.-P. 200°, unzersetzt destillirbar), übergeht. Letzteres hat den Charakter eines Diketons, reagirt mit Hydroxylamin, Natriumsulfit etc., lässt sich aber durch schweflige Säure zum entsprechenden Hydrochinon reduciren. Ist geruchlos und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. (Giebt mit thiotolen-haltigem Toluol, Eisessig und Schwefelsäure eine blaugrüne Färbung, die nach dem Verdünnen mit violetter Farbe in Aether geht: „*Laubenhaimer'sche Reaction*“ (B. 17, 1888).

C. Complicirtere Kohlenwasserstoffe.

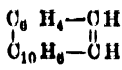
Fluoranthren, $C_{15}H_{10}$, **Pyren**, $C_{16}H_{10}$, **Chrysen**, $C_{18}H_{12}$, und **Reten**, $C_{18}H_{12}$, sind Kohlenwasserstoffe, welche man aus den über 360° siedenden Bestandtheilen des Steinkohlentheers isolirt hat. Phenanthren, Pyren und Fluoranthren finden sich auch im Stuppfett, einem Destillationsproduct der Queck Silbererze von Ydrin.

Weiße Blättchen, unzersetzt sublimirbar. Können durch Oxydation in zugehörige Ketone übergeführt werden.

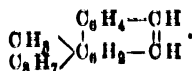
Constitution:



Fluoranthren



Chrysen



Reten

Constitution des Pyrens: *Bamberger*, A. 240, 147.

Pyridinderivate, Alkaloide u. verwandte Körper.

Die seither besprochenen aromatischen Verbindungen leiten sich vom

Benzol, C_6H_6 , Naphtalin, $C_{10}H_8$, Anthracen, $C_{14}H_{10}$ etc. als Stammkohlenwasserstoffen ab.

Denselben reihen sich einige Gruppen sehr wichtiger stickstoffhaltiger Substanzen an, welche sich von den basischen Verbindungen:

Pyridin, C_5H_5N , *Chinolin*, C_9H_7N , *Acridin*, $C_{13}H_9N$ etc. als Muttersubstanzen ableiten, und zwar in gleicher Weise wie jene vom Benzol etc., also durch Ersetzung von Wasserstoff gegen Halogen, NO_2 , NH_2 , SO_3H , OH , CH_3 , CO_2H etc.

Die Zusammensetzungs-differenz dieser Basen unter einander beträgt je C_4H_2 , ist also dieselbe wie zwischen obigen Stammkohlenwasserstoffen, von welchen man sie auch durch Austausch von CH gegen N abgeleitet denken kann:



So wie Naphtalin und Anthracen ihrerseits selbst Benzolderivate sind, so sind Chinolin und Acridin einerseits Benzolabkömmlinge, andererseits Derivate des *Pyridins* (s. u.); *letzteres* ist also die *Stammbase* der ganzen zu besprechenden Classe von Verbindungen.

Es kann in manchen Punkten mit dem Benzol verglichen werden:

1. Es besitzt wie das Benzol eine sehr grosse Beständigkeit. Es zeichnet sich vor diesem sogar durch eine grössere Indifferenz gegenüber Schwefelsäure, Salpetersäure und den Halogenen aus. Erstere wirkt erst bei sehr hoher Temperatur sulfurirend, Nitropyridine sind noch nicht bekannt, ebenso wenig Jodpyridine; Chlor- und Bromderivate nur in beschränkter Zahl. Pyridin wird von Salpetersäure, Chromsäure oder Kaliumpermanganat nicht verändert, ebenso wenig seine Carbonsäuren.

2. Das Verhalten seiner Derivate ist im Ganzen durchaus ähnlich dem der Benzolderivate. So werden seine Homo-

logen (auch Chinolin etc.) bei der Oxydation in Pyridincarbonsäuren übergeführt, und diese Carbonsäuren liefern bei der Destillation mit Kalk Pyridin (wie Benzoësäure Benzol).

3. Die Isomerieverhältnisse sind ganz ähnliche wie bei den Benzolderivaten. So ist die Zahl der isomeren Monoderivate des Pyridins gleich derjenigen der isomeren Biderivate des Benzols, = 3, die Zahl der Biderivate des Pyridins mit gleichen Substituenten gleich derjenigen der Benzolderivate C_6H_3XXX' , gleich 6, u. s. f.

4. Die Reducirbarkeit der Molecüle ist eine analoge. Wie aus Benzol Hexahydrobenzol, so entsteht aus Pyridin (aber leichter) Hexahydropyridin = Piperidin, $C_5H_{11}N$; ferner — wie aus Naphthalin Tetrahydronaphthalin — aus Chinolin leicht Tetrahydrochinolin, $C_9H_{11}N$, und aus Acridin leicht (Di)Hydroacridin, $C_{13}H_{11}N$ (analog Anthracendihydrür). Wie bei genannten Hydrüren der Benzolreihe ist einerseits weiterer Wasserstoffeintritt nicht ausgeschlossen, andererseits ist die Tendenz zur Rückbildung der Stammbasen vorhanden.

Demgemäss ist ihre *Constitution* eine derjenigen der Benzolkohlenwasserstoffe sehr *ähnliche* (Weiteres s. S. 461 und S. 470).

Im Gegensatz zu den neutralen Benzolkohlenwasserstoffen sind Pyridin etc. starke Basen, meist von durchdringendem Geruch; Pyridin ist in Wasser leicht, Chinolin wenig löslich. Sie destilliren (ev. sublimiren) unzersetzt, bilden mit Salz- oder Schwefelsäure meist leicht lösliche, mit Chromsäure schwer lösliche (oft charakteristische) Salze, mit Platinchlorid, Chlorgold, Mercurichlorid etc. meist schwer lösliche Doppelsalze u. s. f.

Als Basen sind sie tertiär, also z. B. nicht acetylirbar. Mit Jodmethyl vereinigen sie sich zu quaternären Verbindungen.

Pyridin und Chinolin wie viele ihrer Homologen sind sowohl im Steinkohlentheer (in diesem auch Acridin) wie im Knochen-theeröl (oleum Dippelii animale) vorhanden und daraus durch Säuren abcheidbar. Sie sind indess daraus durch wiederholte Fractionirung grossentheils nicht chemisch rein zu erhalten. Zu ihrer Reindarstellung ist man daher oft auf synthetische Methoden angewiesen.

Chinolin- und auch Pyridinbasen entstehen durch Destillation der meisten in der Natur vorkommenden Alkaloide, z. B.

Chinin, Cinchonin, Strychnin, mit Kalihydrat etc., ihre Carbon-säuren durch Oxydation solcher Alkaloide. Hieraus ergibt sich, dass die letzteren meist Pyridinderivate sind.

Die *Alkaloide* sind Pflanzenbasen von meist sehr intensiver giftiger oder heilkräftiger Wirkung, welche für die Medicin von grosser Bedeutung sind. Ein Theil derselben wird bei den Pyridin-derivaten, ein anderer Theil, diejenigen, deren Beziehungen zum Pyridin noch wenig bekannt sind, im Anhang kurz besprochen werden.

Gewisse Alkaloide (z. B. das Caffein und das Cholin) gehören übrigens anderen Classen von Verbindungen an.

In neuerer Zeit pflegt man die Bezeichnung „Alkaloide“ auf die vom Pyridin abstammenden Pflanzenbasen zu beschränken.

U e b e r s i c h t
über einige Pyridin- und Chinolinderivate.

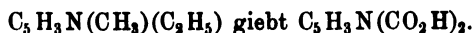
<i>Pyridin</i>	C_5H_5N	<i>Chinolin</i>	C_9H_7N
Chlorpyridin etc.	C_5H_4NCl	Chlorchinolin etc.	C_9H_6NCl
		Amidochinoline .	$C_9H_6N(NH_2)$
Pyridinsulfosäure	$C_5H_4N(SO_3H)$	Chinolinsulfosäuren	$C_9H_6N(SO_3H)$
<i>Oxypyridine</i> (3)	$C_5H_4N(OH)$	<i>Oxychinoline</i> . .	$C_9H_6N(OH)$
<i>Methylpyridine</i> (Picoline) (3)	$C_5H_4N(CH_3)$	<i>Methylchinoline</i> . (Cbinaldin etc.)	$C_9H_6N(CH_3)$
Dimethylpyridine (Lutidine)	$C_5H_3N(CH_3)_2$	Dimethylchinoline	$C_9H_5N(CH_3)_2$
Trimethylpyrid.	$C_5H_2N(CH_3)_3$	Trimethylchinoline	$C_9H_4N(CH_3)_3$
Propylpyridine .	$C_5H_4N(C_3H_7)$	etc.	
<i>Pyr.-carbons.</i> (3)	$C_5H_4N(CO_2H)$	<i>Chinolincarbons.</i> .	$C_9H_6N(CO_2H)$
Pyridindicarbs. (6)	$C_5H_3N(CO_2H)_2$	Chinolindicarbons.	$C_9H_5N(CO_2H)_2$
Picolincarbons. .	$C_5H_3N(CH_3)(CO_2H)$	Chinaldincarbons.	$C_9H_5N(CH_3)CO_2H$
Dipyridin . . .	$C_{10}H_{10}N_2$	Dichinolin	$C_{18}H_{14}N_2$
Dipyridyl . . .	$C_5H_4N-C_5H_4N$	Dichinolylin . . .	$C_9H_6N-C_9H_6N$
Phenylpyridine .	$C_5H_4N(C_6H_5)$	Phenylchinoline .	$C_9H_6N(C_6H_5)$
<i>Piperidin</i> . . .	$C_5H_{11}N$	<i>Tetrahydrochinolin</i>	$C_9H_{11}N$

XXXIII. Pyridingruppe, $C_nH_{2n-5}N$.

Die Pyridingruppe umfasst das Pyridin selbst nebst seinen Homologen, Carbonsäuren und deren näheren Derivaten.

Die aus dem Steinkohlentheer- und Thieröl gewonnenen Homologen des Pyridins sind als Picolin (C_6H_7N), Lutidin (C_7), Collidin (C_8), Parvolin (C_9), Corindin (C_{10}) etc. bezeichnet worden; die auf diese Formeln der empirischen Analyse nach stimmenden Fractionen repräsentiren aber keine chemischen Individua, sondern sind noch Gemische von isomeren und zum Theil homologen Basen.

Alle Pyridinhomologen unterscheiden sich vom Pyridin selbst, wie die Benzolhomologen vom Benzol, durch ihre leichte Oxydirbarkeit zu Carbonsäuren des Pyridins:



Bildung. 1. Pyridinbasen entstehen durch trockene Destillation mancher stickstoffhaltigen organischen Substanzen und sind daher im Steinkohlentheer etc. vorhanden.

2. Durch Destillation von Cinchonin mit Kali entsteht neben anderen Producten Lutidin.

3. Aus seinen Homologen entsteht Pyridin durch Oxydation zu Carbonsäuren, und Abspaltung der Kohlensäure aus diesen (s. o.).

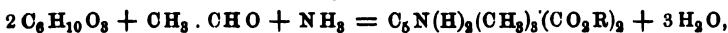
3^a. Aus Chinolin erhält man Pyridin durch Oxydation des ersteren zu Chinolinsäure, $C_5H_3N(CO_2H)_2$, und Abspaltung der Carboxylgruppen.

4. Durch Destillation von Acroleinammoniak (S. 144) entsteht β -Methylpyridin, analog aus Crotonaldehydammoniak oder Aldehydammoniak (S. 139) Collidin (*Baeyer*, A. 155, 283, 297).

4^a. Erhitzen von Glycerin mit Acetamid und Phosphorsäureanhydrid liefert β -Methylpyridin.

5. Durch Erhitzen von Aethylidenchlorid (-bromid) mit alkoholischem Ammoniak entsteht Aldehydin, $C_8H_{11}N$.

6. Beim Erwärmen von Acetessigester mit Aldehydammoniak entsteht der „*Dihydrocollidindicarbonsäureester*“:



d. i. ein zweifach hydrirter Trimethylpyridindicarbonsäureäthylester. Dieser verliert durch Einwirkung von salpetriger Säure die zwei

„Hydro-“Wasserstoffatome und bildet *Collidindicarbonsäureester*, $C_5N(CH_3)_3(CO_2R)_2$, aus welchem durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung *Collidin* entsteht.

Verwendet man statt Aldehydammoniak die Ammoniakverbindungen anderer Aldehyde, so erhält man analog Basen von der Formel $C_5H_2N(CH_3)_3(C_nH_{2n+1})$.

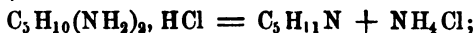
In obiger Reaction kann auch ein Molecül Acetessigester durch ein Molecül Aldehyd ersetzt werden, z. B.:

$C_6H_{10}O_2 + 2CH_3 \cdot CHO + NH_3 = C_5H_2(H_2)N(CH_3)_3 \cdot CO_2R + 3H_2O$;
man erhält so die Monocarbonsäureester von Dimethyl- etc. -dihydro-pyridin.

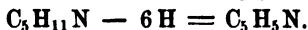
Wichtige synthetische Methode (Hantzsch, A. 215, 1 etc.).

7. Durch Erhitzen von Pyrrolkalium, C_4H_4NK , mit Chloroform entsteht Chlorpyridin, C_5H_4ClN ; mit Methylenchlorid Pyridin.

8. Aus salzsaurem Pentamethylendiamin, $C_5H_{16}(NH_2)_2$, entsteht durch rasches Erhitzen *Piperidin* (*Ladenburg*, B. 18, 2956, 3100):



aus Piperidin resultirt alsdann Pyridin durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 300^0 (*Königs*):

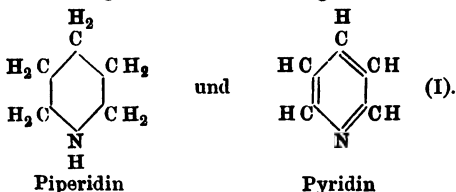


9. Die Amide der Citronensäure, z. B. das Monamid, $C_6H_7O_6(NH_2)$, liefern beim Erhitzen mit Schwefelsäure die Citrazinsäure (Dioxy-pyridin- γ -carbonäure, *Hofmann*); die Acetondicarbonsäure Trioxypyridin (B. 19, 2694).

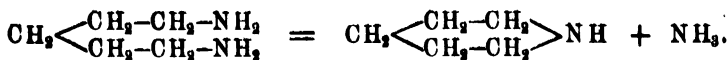
10. Manche Verbindungen der *Pyrongruppe* (S. 467) gehen durch Einwirkung von Ammoniak in Pyridinderivate über.

11. Die *Homologen* des Pyridins entstehen aus letzterem durch Erhitzen mit Alkyljodid auf 300^0 (*Ladenburg*); analog der Bildung von Toluidin aus Methylanilin.

Constitution. Die Constitution des Piperidins und Pyridins wird durch folgende Formeln ausgedrückt (*Körner* 1869):



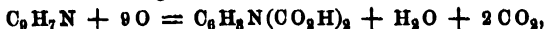
Diejenige des Piperidins folgt aus seiner Bildung aus Pentamethylendiamin (s. o. Bildungsweise 8):



Das *Piperidin* enthält daher einen *sechsgliedrigen Ring* von *fünf Methylengruppen* und *einer Imidgruppe*, und ist ein vollkommenes Analoges des Hexamethylens. Es wird hiernach als *Pentamethylenimin* bezeichnet.

Die Constitution des Pyridins folgt:

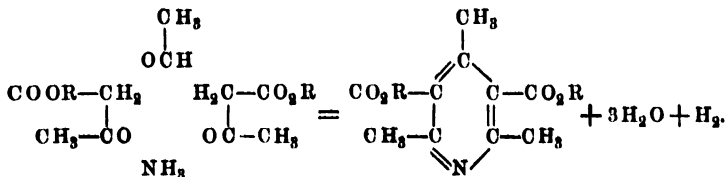
1. aus seiner nahen Beziehung zum Piperidin;
2. aus der Bildung von Pyridindicarbonsäure aus Chinolin (s. o.):



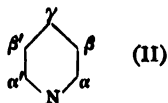
im Verein mit den die Constitution des Chinolins erweisenden That-
sachen (s. S. 470);

3. aus der völligen Uebereinstimmung der beobachteten Isomerie-
verhältnisse mit der Theorie (s. u.);
4. aus dem beobachteten Uebergang von Aethylpyridin in Aethyl-
benzol beim Erhitzen von Pyridin mit Jodäthyl (Ann. 247, 14).

Die Bildung des Collidindicarbonsäureesters (S. 459) vollzieht sich
hiernach folgendermassen (B. 18, 1744):



Es sind je *drei isomere Monoderivate* des *Pyridins* bekannt (S. 457). Dies stimmt damit überein, dass man das Pyridin als eine Art Monoderivat des Benzols betrachten kann (CH ist gegen N ersetzt); die Monoderivate des Pyridins sind daher vergleichbar mit den Benzolbiderivaten, und ihre Zahl also drei. Man bezeichnet dieselben an der Hand des folgenden Pyridinschemas:



als α -, β - und γ -Derivate des Pyridins.

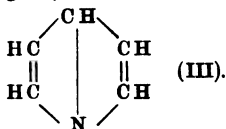
Zur *Ermittelung* des *chemischen Orts* einer vorhandenen Gruppe sucht man dieselbe gegen Carboxyl austauschen; erhält man Pico-
linsäure (s. u.), so steht sie in α -, erhält man Nicotinsäure oder Iso-
nicotinsäure (s. u.), so steht sie in β - resp. γ -Stellung, dem entspre-
chend, dass man in diesen Säuren die α -, β - oder γ -Stellung des

Carboxyls durch besondere Beweise festgestellt hat (s. Monatsh. f. Chemie 1, 800; 4, 436, 453, 595; B. 17, 1518; 18, 2967; 19, 2432).

Biderivate des Pyridins mit gleichen Substituenten können in *sechs isomeren Formen* existiren. Thatsächlich sind z. B. die sechs Dicarbonsäuren bekannt ($\alpha\alpha'$ -, $\alpha\beta$ -, $\alpha\gamma$ -, $\alpha\beta'$ -, $\beta\gamma$ - und $\beta\beta'$ -, s. S. 465).

Das obige Pyridinschema (II) hat vor (I) den Vorzug, dass es nur die Idee der ringförmigen Bindung der fünf Kohlenstoffatome und des Stickstoffs ausdrückt, ohne speciell auf die Bindungsart der jedesmaligen vierten Affinität der Kohlenstoffatome und der dritten Affinität des Stickstoffs einzugehen (analog dem Sechseckschema des Benzols).

Ausser der *Körner'schen* Formel wird neuerdings auch oft die folgende in Betracht gezogen (*Dewar* 1871):



Zu beachten ist die Isomerie von Picolin, $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$, und Anilin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$, die sich bei den Homologen wiederholt.

Pyridin.

Das **Pyridin**, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (*Anderson* 1851), wird aus dem Steinkohlentheer dargestellt und ist chemisch rein durch Erhitzen seiner Carbonsäuren mit Kalk zu erhalten. Es findet sich im käuflichen Ammoniak. Farblose, intensiv und charakteristisch riechende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit vom S.-P. 115° . Bildet ein schwer lösliches Ferrocyanat, das zu seiner Reinigung dienen kann. Findet als Mittel gegen Asthma Verwendung; dient ferner zur Denaturirung des Alkohols. Durch Eintragen von Natrium in seine heisse alkoholische Lösung wird Wasserstoff gebunden unter Entstehung von Piperidin (B. 17, 513, *Ladenburg*, s. S. 465).

Starkes Erhitzen mit Jodwasserstoff führt in Normal-Pentan über.

Die Ammoniumjodide, z. B. $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_3\text{J}$, geben beim Erwärmen mit Kali einen charakteristischen stechenden Geruch, welcher zum *Nachweis* von Pyridinbasen verwendet werden kann und auf der Bildung von Dihydromethylpyridin, $\text{C}_5\text{H}_4 \cdot \text{H}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)$, beziehungsweise Dihydroalkylpyridin beruht (*Hofmann*, B. 14, 1497).

Durch Einwirkung metallischen Natriums wird Pyridin polymerisirt zu **Dipyridin**, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$ (Oel, S.-P. 286 bis 290°), unter gleichzeitiger Bildung des dem Diphenyl (S. 420) entsprechenden γ -**Dipyridyls**, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$, $= \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ (lange Nadeln, Sm.-P. 114°), welche beide durch Oxydation Isonicotinsäure geben. Auch ein isomeres **m-Dipyridyl** ist dargestellt; es giebt durch Oxydation Nicotinsäure.

Das Pyridin ist bromirbar, nicht nitrirbar; aber sulfurirbar, unter Bildung von β -Pyridinsulfosäure, $C_5H_4N \cdot (SO_3H)$, aus welcher man (durch Cyankalium) β -Cyanpyridin, $C_5H_4N \cdot CN$, und (durch Kalischmelze) β -Oxypyridin darstellen kann:

Die drei Oxypyridine, „Pyridone“, $C_5H_4N(OH)$ (α -, β -, γ -), sind zumal aus den Oxypyridincarbonsäuren durch Abspaltung von Kohlensäure darstellbar. α :- Sm.-P. 107°, β :- Sm.-P. 124°, γ :- Sm.-P. 148°. Sie haben den Charakter von Phenolen, und werden durch Eisenchlorid roth resp. gelblich gefärbt. Aehnlich wie beim Phloroglucin ist bei ihnen ausser der tertiären Form noch eine secundäre Form zu berücksichtigen; erstere erinnert an die Lactame, letztere an die Lactime (S. 401). Z. B. kommt für das γ -Oxypyridin weniger die „Phenol“-Formel $C_2H_2 \begin{smallmatrix} C(OH) \\ N \end{smallmatrix} C_2H_2$, als die „Pyridon“-Formel $C_2H_2 \begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix} C_2H_2$ in Betracht, welche ein *Ketodihydropyridin* vorstellt. Man kennt die beiden aus diesen Formen durch Austausch von H (des OH resp. NH) gegen CH_3 hervorgehenden Methylderivate, das **Methoxypyridin** und das **Methylpyridon** (M. f. Ch. 6, 307, 320).

Trioxypyridin, $C_5H_5NO_3$. Durch Condensation von Acetondicarbonsäureester mit Ammoniak entsteht das **Glutazin**, $C_5H_6N_2O_2$ (farbloße, alkalilösliche Tafeln), welches durch kochende Salzsäure in Ammoniak und Trioxypyridin (mikroskopische, gelbliche Prismen oder Nadeln) verwandelt wird. (Constitution: B. 20, 2655; s. a. B. 19, 2694.)

Homologe des Pyridins (vergl. Ladenburg, A. 247, 1).

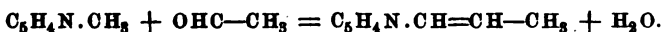
Methylpyridine, $C_5H_4N(CH_3)$, **Picoline**. Die Picoline sind alle drei im Thieröl und im Steinkohlentheer enthalten. Die β -Verbindung entsteht aus Acroleinammoniak (S. 144), ferner aus Strychnin durch Erhitzen mit Kalk. Unangenehm durchdringend riechende, dem Pyridin sehr ähnliche Flüssigkeiten, welche durch Oxydation α -, β - oder γ -Pyridincarbonsäure geben.

α :- S.-P. 129°; β :- S.-P. 142 bis 144°; γ :- S.-P. 142 bis 144°.

Aethylpyridine, $C_6H_4N(C_2H_5)$, sind bekannt; die α -Verbdg. wird durch Abbau des Tropins erhalten. S.-P. 148°.

Propyl- und Isopropylpyridine, $C_6H_4N(C_3H_7)$, sind wegen ihrer nahen Beziehung zum Coniin genauer untersucht worden. Darstellung nach S. 460, 11. Das **Conyryn**, $C_8H_{11}N$ (fl., S.-P. 166 bis 168°), welches durch Erhitzen von Coniin, $C_8H_{17}N$, mit Zinkstaub entsteht und mit Jodwasserstoff erhitzt wieder Coniin liefert, ist α -Normalpropylpyridin.

α -**Allylpyridin**, $C_6H_4N(C_3H_5)$, entsteht durch Erhitzen von α -Picolin mit Aldehyd:



Durch Reduction geht es in (inactives) Coniin über. S.-P. 189 bis 190°.

Dimethylpyridine, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$, **Lutidine**. Im Knochenöl und im Theeröl sind drei Lutidine nachgewiesen worden. Ueber synthetische Bildung s. S. 459. Das α - γ -Lutidin hat den S.-P. 157°, die α - α' -Verbindung den S.-P. 142 bis 143°.

Collidine, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ (isomer den Propylpyridinen). Im Knochenöl. Aus Cinchonin und Kali erhalten. Das aus Acetessigester und Aldehydammoniak (S. 460) entstehende Collidin (α - α' - γ) siedet bei 171 bis 172°. Das „Aldehydin“ (aus Aldehyd, S. 459) ist β' -Aethyl- α -Methyl-pyridin (B. 21, 294).

α - und β -Phenylpyridin, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)$, sind analog dem Diphenyl. Vgl. M. f. Ch. 4, 456, 473.

Carbonsäuren des Pyridins (vergl. Weber, A. 241, 1).

Sämmtliche theoretisch möglichen Carbonsäuren sind dargestellt.

Pyridinmonocarbonsäuren, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{CO}_2\text{H})$, entstehen durch Oxydation aller Pyridinderivate, welche nur eine kohlenstoffhaltige Seitenkette enthalten, also von Methyl-, Propyl-, Phenyl- etc. -pyridin; ferner aus den Pyridindicarbonsäuren durch Austritt eines Carboxyls (wie Benzoësäure aus Phtalsäure). Hierbei wird von den beiden Carboxylen zunächst das dem Stickstoff näher stehende eliminirt. Die Nicotinsäure entsteht auch durch Oxydation des Nicotins. Sie vereinigen in sich den Charakter des basischen Pyridins und einer Säure, und sind daher dem Glycocoll vergleichbar; mit Salzsäure etc. entstehen Salze, mit Mercurichlorid, Platinchlorid etc. Doppelsalze, aber andererseits bilden sie auch als Säuren Salze, unter denen oft die Kupfersalze zur Abscheidung von Werth sind.

Constitution: *Skraup* und *Cobenzl*, Monatsh. f. Ch. 4, 436.

α -Säure = **Picolinsäure**, Sm.-P. 135°, Nadeln;

β - „ = **Nicotinsäure**, „ 231°, „ ;

γ - „ = **Isonicotinsäure**, „ 309° (im Rohr); Nadeln.

Die α - und β -Säure (wie auch die β - γ -Dicarbonsäure) vermögen eigenthümlicher Weise bei der Einwirkung von Natriumamalgam ihren Stickstoff leicht (als Ammoniak) abzugeben und gehen dabei in ungesättigte Säuren der Fettreihe über (*Weidel*).

Die Pyridin-mono- und -dicarbonsäuren, welche ein Carboxyl in α -Stellung enthalten, geben mit Eisenvitriol eine rothgelbe Färbung (*Skraup*).

Pyridindicarbonsäuren, $C_5H_3N(CO_2H)_2$. Schmelzpunkte:

α - β = Chinolinsäure	ca. 190°	α - β' = Isocinchomeronsäure	236°
α - γ = Lutidinsäure	235°	β - β' = Dinicotinsäure	323°
α - α' = Dipicolinsäure	226°	β - γ = Cinchomeronsäure	258°.

Die Chinolinsäure, das Analogon der Phtalsäure (glänzende kurze Prismen), entsteht durch Oxydation des Chinolins wie erstere aus Naphtalin; die Cincho- und Isocinchomeronsäure durch Oxydation von Cinchonin und Chinin. Für die Chinolinsäure folgt aus ihrer obigen Bildungsweise die Constitution α - β .

Desgleichen sind *Pyridintricarbonsäuren*, $C_5H_2N(CO_2H)_3$, durch Oxydation von Chinin, Cinchonin (*Carbocinchomeronsäure*), von Berberin (*Berberonsäure*) etc. erhalten worden.

Die *Pyridinpentacarbonsäure* (aus Collidindicarbonsäure) hat keine basischen Eigenschaften mehr. Sie verliert leicht Kohlensäure.

Oxypyridincarbonsäuren entstehen bei der Einwirkung von Ammoniak auf manche Pflanzensäuren, besonders auf Carbonsäuren von Derivaten des Pyrons (S. 467). So geht die aus Aepfelsäure darstellbare Cumalinsäure durch Ammoniak über in

α' -Oxy- β -nicotinsäure, $C_5H_3N(OH)(CO_2H)$, farblose Krystalle vom Sm.-P. 303°. Analog entsteht

γ -Oxydipicolinsäure, $C_5H_2N(OH)(CO_2H)_2$, aus Chelidonsäure (S. 467) durch Ammoniak.

Bei der Entstehung der Alkaloide aus Pflanzensäuren dürften ähnliche Vorgänge stattfinden.

Citrazinsäure, = α - α -Dioxy-isonicotinsäure: s. S. 460.

Hydroderivate des Pyridins.

Der Theorie nach können Hexa-, Tetra- und Di-hydropyridine existiren. Erstere nennt man allgemein „*Piperidine*“, z. B. Pipecoline, $C_5H_{10}N(CH_3)$, Lupetidine, $C_5H_9N(CH_3)_2$; Copellidine, $C_5H_8N(CH_3)_3$.

Die Tetra-hydroverbindungen, „*Piperideine*“, entstehen aus Piperidinen durch Einwirkung von Brom und Natronlauge, z. B. α -Pipecolein, $C_6H_{11}N$ (*Ladenburg*, B. 20, 1645), und α - β - und γ -Conicein, $C_8H_{15}N$ (aus Couiin).

Dihydromethylpyridin: siehe S. 462.

Dihydrocollidindicarbonsäure: siehe S. 459.

Piperidin, $C_5H_{11}N$ (*Werthheim, Rochleder*, 1850).

Findet sich in Verbindung mit Piperinsäure, $C_{12}H_{10}O_4$ (S. 411), im Pfeffer, in Form des Alkaloids *Piperin*, $C_{17}H_{19}NO_3$, = $C_5H_{10}N-C_{12}H_9O_3$, *Piperylpiperidin* (Prismen, Sm.-P. 129°), aus dem es durch Kochen mit Kali dargestellt werden kann.

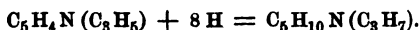
Bildung aus Pyridin und aus Pentamethyldiamin s. S. 460.

Das Piperidin ist eine farblose Flüssigkeit, in Wasser und Alkohol leicht löslich (S.-P. 106°), von eigenthümlichem pfefferartigem

Geruch und von stark basischen Eigenschaften. Bildet krystallisirte Salze. Es ist ein secundäres Amin; sein Imidwasserstoff ist ersetzbar gegen Alkyl und Säureradicalc. Verhalten gegen Jodmethyl: s. u.

Coniin, *rechtsdrehendes α -Normalpropylpiperidin*, $C_8H_{17}N$, $= C_5H_{10}N(C_3H_7)$, ist das giftige Princip des Schierlings (*Conium Maculatum*). Farblose, betäubend riechende Flüssigkeit, S.-P. 167°, in Wasser ein wenig löslich. Rechtsdrehend. Jodwasserstoff reducirt in starker Hitze zu Normal-Octan, Salpetersäure oxydirt zu Buttersäure, Kaliumpermanganat zu Picolinsäure (daher α -Stellung).

Synthetisch ist es von *Ladenburg* aus α -Allylpyridin (S. 463) durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung erhalten worden (B. 19, 2578):



Hierbei entsteht zunächst optisch-inactives α -Normalpropylpiperidin, welches sich durch Krystallisation des weinsäuren Salzes in Coniin (Rechtsconiin) und ein diesem höchst ähnliches Linksconiin spaltet. Die Beziehung dieser beiden Basen zu einander und zur inactiven Modification ist dieselbe wie die der Rechts- zur Linkswinsäure und dieser beiden zur Traubensäure (s. B. 19, 2578). Bei anderen α -Alkylpiperidinen bestehen analoge Verhältnisse (A. 247, 64, 80 ff.).

Als secundäre Basen liefern Piperidin wie Coniin durch Methylierung zunächst tertiäre Basen, **Methylpiperidin** resp. -coniin, z. B. $C_5H_{10}N(CH_3)$. Diese vereinigen sich wieder mit Jodmethyl; die entstehenden Ammoniumjodide sind in Oxyhydrate überführbar; letztere zerfallen aber bei der Destillation nicht rückwärts, sondern geben **Dimethylpiperidin**, $C_5H_9N(CH_3)_2$, resp. **Dimethylconiin**, $C_8H_{15}N(CH_3)_2$, indem Sprengung des Ringes eintritt.

Werden diese wieder mit Jodmethyl verbunden, so entstehen Ammoniumjodide, welche durch Destilliren mit Alkali den Stickstoff als Trimethylamin abspalten und die Kohlenwasserstoffe, **Piperylen**, C_5H_8 , resp. **Conylen**, C_8H_{14} (S. 63), liefern (*Hofmann*, B. 14, 660; *Ladenburg*, B. 16, 2058).

Tropin, α -Oxäthyl-methyltetrahydropyridin, $C_8H_{15}NO$, gleich $C_5H_9 \cdot H_4 \cdot (C_2H_4 \cdot OH)' - N(CH_3)$, entsteht durch Spaltung des Atropins mittelst Barytwasser. Tafeln, Sm.-P. 62°, S.-P. 229°. Base. Constit.: B. 15, 1028; 20, 1647. Concentrirte Salzsäure führt es über in

Tropidin, $C_8H_{13}N$, eine ölförmige Base vom S.-P. 162°. Constit.: B. 15, 1140.

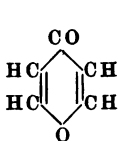
Das isomere **Pseudotropin** entsteht durch analoge Spaltung des Hyosacins.

Ein **Hexahydrodipyridyl** ist das

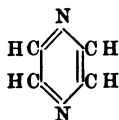
Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2$, $= C_{10}H_3(H_6)N_2$, der giftige Bestandtheil des Tabaks und der Tabakspflanze. Oelige, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, starke, zweiwerthige Base von betäubendem Geruch, in Wasserstoffgas unzersetzt destillirbar, sich an der Luft schnell bräunend. S.-P. etwa 250°.

Giebt durch Wasserstoffabspaltung **Isodipyridyl**, $C_{10}H_8N_2$ (siehe S. 462), durch Wasserstoffzufuhr **Dipiperidyl**, $C_{10}H_{20}N_2$. Die beiden bekannten (p- und m-) Dipyridyle liefern bei der Hydrirung zwei dem Nicotin isomere Basen, Isonicotin und Nicotidin. Durch Permanganat giebt das Nicotin Nicotinsäure; die beiden dasselbe bildenden Pyridinreste sind daher an der β -Stelle verbunden.

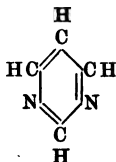
Anhang: Pyrongruppe; Pyrazine; Pyrimidine; Morpholine.



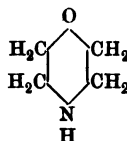
Pyron



Pyrazin



Pyrimidin



Morpholin.

1. **Pyron**, *Pyrokoman*, $C_5H_4O_2$, eine neutrale Verbindung vom Sm.-P. 32° und S.-P. 210 bis 215°, ist die Muttersubstanz folgender Verbindungen:

Komansäure und **Cumalinsäure**, $C_6H_3O_2(CO_2H)$, **Chelidonsäure**, $C_5H_2O_2(CO_2H)_2$, **Mekonsäure**, $C_5H_3O_2(OH)(CO_2H)_2$, der **Pyromekonsäure**, $C_6H_3O_2(OH)$ u. a. S. Die *Chelidonsäure* findet sich im Schöllkraut und ist durch Kohlensäureabspaltung in Komansäure und Pyron überführbar. Die *Mekonsäure* ist im Opium enthalten und geht durch Kohlensäureabspaltung in Pyromekonsäure über. Die *Cumalinsäure* entsteht aus Aepfelsäure nach S. 238. Diese Verbindungen tauschen bei Behandlung mit Ammoniak ein Sauerstoffatom gegen Stickstoff aus unter Bildung von Pyridinderivaten (s. z. B. B. 17, 2384). — Synthesen derartiger Substanzen: B. 19, 19; 20, 154.

2. **Pyrazin**, *Aldin*, $C_4H_4N_2$. Derivate dieser hypothetischen Verbindung sind die *Ketine*, z. B. *Ketin*, $=$ *Dimethylpyrazin*, $C_4H_2(CH_3)_2N_2$, welches durch Reduction des Isonitrosoacetons resp. durch Condensation des Amidoacetons erhalten wird (S. 149; B. 15, 3073; 19, 2524; 21, 19). Dasselbe bildet ein intensiv narkotisch riechendes Oel vom S.-P. 170 bis 180° und stark basischem Charakter.

„*Piperazine*“ nennt man die Hexahydropyrazine. Ihr einfachster Repräsentant ist das Diäthylendiamin (S. 199).

3. **Pyrimidin**, *Miazin*. Von dieser (unbekannten) Stammsubstanz leiten sich ab die sog. **Kyanmethine**, welche durch Polymerisation der Nitrile entstehen, und eine Reihe von Verbindungen, welche

durch Einwirkung von Acetessigester auf Amidine sich bilden; ferner das Alloxan (S. 279). Vergl. *E. v. Meyer*, J. pr. Ch. 39, 188, 262; *Pinner*, B. 18, 759, 2845.

4. **Morpholin**, C_4H_9NO . Ein Methylderivat dieser Base, das **Methylmorpholin**, $(CH_3)N<\begin{smallmatrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{smallmatrix}>O$, entsteht aus dem *Di-oxäthyl-amin*, $NH<\begin{smallmatrix} CH_2-CH_2 \cdot OH \\ CH_2-CH_2 \cdot OH \end{smallmatrix}>$ (S. 198), durch Methylierung, und darauf folgendes Erhitzen mit Salzsäure und dann Alkali (indirecte Wasserentziehung). Flüssige Base vom S.-P. 117°, die physikalisch und chemisch an Methylpiperidin erinnert. In Wasser leicht löslich (*Knorr*, B. 22, 2081). Morpholin scheint die Stammsubstanz des Morphins zu sein.

XXXIV. Chinolin- und Acridingruppe.

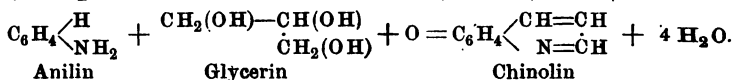
A. Chinolingrouppe, $C_nH_{2n-11}N$.

Die Chinolingrouppe umfasst das Chinolin, seine Substitutionsproducte, Homologen, Carbonsäuren etc., welche alle in ihrem Verhalten an die bezüglichen Verbindungen der Pyridingruppe erinnern. Vergl. die Uebersicht S. 458.

Das Chinolin verhält sich zum Pyridin wie das Naphtalin zum Benzol (s. u. Constitution).

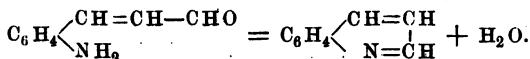
Bildung. 1. Durch trockene Destillation stickstoffhaltiger organischer Verbindungen, und aus Alkaloiden nach S. 457. Das Cinchonin liefert beim Erhitzen mit Kali Chinolin (*Gerhardt* 1842), das Chinin Methoxychinolin (S. 472).

2. Durch Erhitzen von Anilin mit Glycerin und Schwefelsäure bei Gegenwart von Nitrobenzol entsteht *Chinolin* (*Skraup*, B. 14, 1002; M. f. Ch. 1, 316; 2, 141):

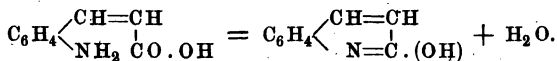


Das Nitrobenzol wirkt nur als Oxydationsmittel. Als Zwischenproduct bei dieser Reaction ist Acrolein anzunehmen, welches mit Anilin zunächst zu Acroleinanilin, $C_6H_5 \cdot N=CH-CH=CH_2$, zusammentritt. Die Homologen und Analogen des Anilins liefern bei entsprechender Reaction Homologe und Analoge des Chinolins. Bei Verwendung von Naphtylamin entstehen die complicirteren Naphtochinolone (s. u.).

3. Chinolin bildet sich aus o-Amidozimtaldehyd durch Wasserabspaltung (*Baeyer* u. *Drewsen*, B. 16, 2207):



In analoger Weise entsteht aus o-Amidozimmtsäure das Carbo-
styryl, = α -Oxychinolin (*Baeyer*):

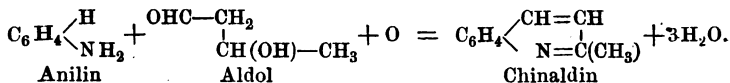


Historisch wichtig ist eine z. Th. analoge Synthese des Chinolins
aus Hydrocarbostyryl (S. 402) durch Einwirkung von Phosphor-
pentachlorid und Reduction des gebildeten Dichlorchinolins, $\text{C}_9\text{H}_5\text{NCl}_2$,
mittels Jodwasserstoff (*Baeyer*, B. 12, 1320).

4. Beim Erhitzen von Anilin mit Aldehyd (Paralde-
hyd) und Salzsäure entsteht α -Methylchinolin (Chinaldin)
(*Doebner* u. *v. Miller*):

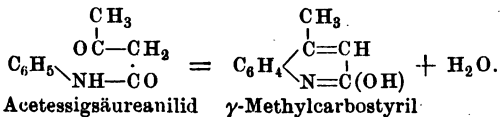


Als Zwischenproduct fungirt das aus Aldehyd zunächst entstehende
Aldol:

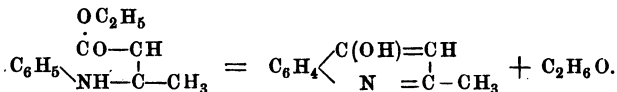


Auch hier sind wieder statt des Anilins die verschiedensten
anderen primären aromatischen Amine verwendbar. Ferner können
statt Paraldehyd andere Aldehyde in Reaction gebracht werden (B. 18,
3361); auch Ketone reagieren (s. z. B. B. 19, 1394).

5. Anilin und Acetessigsäure vereinigen sich (über 110°)
zu Acetessigsäure-anilid, $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus welchem
durch Wasserabspaltung γ -Methyl- α -oxychinolin („Methylcarbostyryl“
oder „ α -Oxy- γ -lepidin“) entsteht (*Knorr*, A. 236, 75):

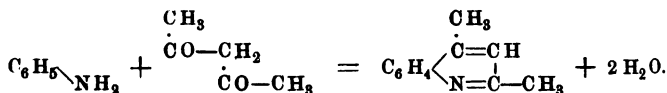


Die Vereinigung von Anilin und Acetessigester kann auch (unter
 100°) in der Art erfolgen, dass β -Phenylamidocrotonsäureester,
 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, entsteht, welcher durch Erhitzen
 γ -Oxychinaldin liefert (*Conrad-Limpach*, B. 20, 944):



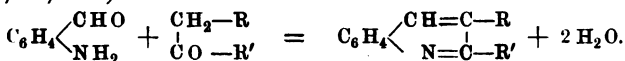
Analog dem Acetessigester condensiren sich mit Anilin auch
 β -Diketone oder β -Ketoaldehyde, ferner auch Gemische von Ketonen
und Aldehyden, oder von Aldehyden, welche unter sich condensirt

β -Diketone oder β -Ketoaldehyde bilden (S. 222; *C. Beyer*, B. 20, 1767). Mit Acetylaceton entsteht z. B. α - γ -Dimethylchinolin:



Diese Reactionen sind nahe verwandt mit den sub 4. besprochenen.

6. o-Amidobenzaldehyd vermag sich mit Aldehyden und mit Ketonen unter dem Einfluss verdünnter Natronlauge zu condensiren unter Bildung von Chinolinderivaten (*Friedländer*, B. 15, 2574; 16, 1833):



Mit Aldehyd entsteht Chinolin, mit Aceton Chinaldin.

Auch Acetophenon, Acetessigester, Malonsäureester, Diketone etc. reagiren in gleichem Sinne.

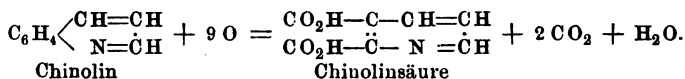
7. Chinolin entsteht beim Ueberleiten von Allylanilin über erhitztes Bleioxyd (*Königs*); ferner

8. aus Acridin durch Oxydation zu Acridinsäure, $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{CO}_2\text{H})_2$ (S. 473), und Eliminirung der Carboxylgruppen.

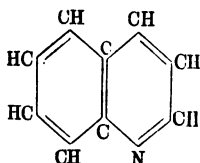
9. Durch Einwirkung von Jodmethyl etc. auf Indole entstehen Dihydrochinolinderivate. *E. Fischer u. Steche*, A. 242, 348.

10. Weitere Synthesen: B. 18, 1460, 2632, 2975.'

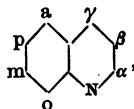
Constitution. Obige Bildungsweisen (zumal 3. und 6.) ergeben, dass das Chinolin ein *Ortho-Biderivat* des *Benzols* ist und seinen Stickstoff direct an den Benzolkern gebunden enthält. Ferner geht aus ihnen hervor, dass die drei eintretenden Kohlenstoffatome mit diesem Stickstoff und zwei Kohlenstoffatomen des Benzolrings *einen neuen sechsgliedrigen (Pyridin-) Ring bilden*. Letzteres folgt auch zumal aus der Oxydirbarkeit des Chinolins zur Pyridindicarbonsäure (*Hoogewerff* und *van Dorp*):



Man hat daher folgende Constitutionsformel resp. folgendes Bindungsschema:



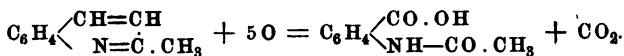
gleich



von denen letzteres vor ersterem wiederum den Vorzug besitzt, von speciellen Vorstellungen über die Art der Bindung der jedesmaligen vierten Kohlenstoff- resp. der dritten Stickstoffaffinität unabhängig zu sein. Man nimmt bezüglich dieser auch wohl eine der Pyridinformel (III) (S. 462) entsprechende Art der Bindung an.

Das Chinolin ist daher dem *Naphtalin* völlig *analog* constituirt, und aus diesem durch Austausch von CH gegen N. oder durch „*Condensation*“ eines *Pyridin-* und eines *Benzolkerns* entstanden zu denken.

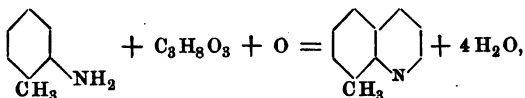
Bei der Oxydation der Chinolinderivate erweist sich der Benzolkern meist als weniger beständig wie der Pyridinkern. Es zeigt dies das Beispiel des Chinolins selbst, dessen Benzolkern bei der Oxydation zu Pyridindicarbonsäure (S. 465) zerstört wird. α -Methylchinolin giebt indess durch Oxydation Acetyl-o-Amidobenzoësäure:



Der Pyridinkern des Chinolins ist leichter hydriirbar wie der Benzolkern; das Chinolin wird leicht, z. B. durch Zinn- und Salzsäure, in Tetrahydrochinolin verwandelt, aber schwer weiter reducirt.

Man bezeichnet die drei Wasserstoffatome des Pyridinkerns, vom Stickstoff aus gezählt, als α -, β - und γ -, die vier Wasserstoffatome des Benzolkerns als o-, m-, p- und a- (Ana-) Wasserstoffatome; oder auch erstere als Py-1, -2, -3, letztere als B-1-, -2-, -3-, -4-Atome (*Baeyer*, B. 17, 960). Da keines dieser Wasserstoffatome zu einem anderen symmetrisch gebunden ist, so sind der Theorie nach je *sieben Monoderivate* des Chinolins möglich. Thatsächlich sind alle sieben Chinolinmonocarbonsäuren dargestellt.

Die Stellung der Substituenten ergibt sich: a) aus der Natur des durch Oxydation entstehenden Products (z. B. giebt eine B-Chinolin-carbonsäure [d. h. eine solche, deren Carboxyl an den Benzolkern gebunden ist] Pyridindicarbonsäure, eine Py-Carbonsäure hingegen [Carboxyl an den Pyridinkern gebunden] Pyridintricarbonsäure); b) aus der Synthese der betreffenden Verbindung. Das aus o-Toluidin nach der *Skraup'schen* Synthese (s. o. Bildungsw. 2) entstehende Methylchinolin muss z. B. eine B-1-Verbindung sein:



während das m-Toluidin ein B-2- oder B-4-, das p-Toluidin ein B-3-methylchinolin („Toluchinolin“) liefern muss.

Chinolin.

Chinolin, *Leukolin*, C_9H_7N (*Runge* 1834). Findet sich auch im Stuppfett von Idria. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem, starkem, charakteristischem Geruch. S.-P. 236°. Einwerthige Base. Bildet ein schwer lösliches Bichromat, $(C_9H_7N)_2, Cr_2O_7H_2$ (gelbrothe Nadeln). Antifebriles Mittel.

Nascirender Wasserstoff führt das Chinolin in **Dihydrochinolin**, C_9H_9N (Sm.-P. 161°), dann **Tetrahydrochinolin**, $C_9H_{11}N$, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{NH}-\text{CH}_2 \end{matrix}$ (fl., S.-P. 245°), über. Dieselben liefern Nitrosamine

und sind alkylirbar, daher secundäre Basen. Die Tetrahydroverbindung zeigt in stärkerem Maasse als die Muttersubstanz fieberwidrige Wirkungen, besonders in Form ihres Aethylderivates (**Kairolin**, B. 16, 739).

Durch Erhitzen von Chinolin mit Natrium entsteht ein **Dichinolylin**, $C_9H_6N-C_9H_6N$, analog dem Diphenyl oder Dipyridyl (Blättchen oder Nadeln). Ferner vermag das Chinolin durch Polymerisation **Dichinolin**, $(C_9H_7N)_2$ (gelbe Nadeln), zu liefern.

Halogenderivate des Chinolins sind nach der *Skraup'schen* Reaction etc. dargestellt, desgleichen Nitrochinoline; durch Reduction entstehen aus ihnen *Amidochinoline*, $C_9H_8N(NH_2)$. Die Chinolinsulfosäuren geben beim Erhitzen mit Cyankalium *Cyanchinoline*.

Oxychinoline entstehen beim Schmelzen von Chinolinsulfosäuren mit Kali, ferner aus den Amidophenolen nach der *Skraup'schen* Reaction; sie enthalten in letzterem Fall das Hydroxyl im Benzolkern.

p-Methoxychinolin, *Chinanisol*, $C_9H_8N(O \cdot CH_3)$, ist das Anisol der Chinolinreihe, und dem Chinolin sehr ähnlich. Bildung aus Chinin: S. 468; entsteht aus p-Anisidin nach *Skraup*. Seine Tetrahydroverbindung, **Thallin**, $C_9H_{10}N(O \cdot CH_3)$, ist ein Antipyreticum.

Carbostyryl, *α-Oxychinolin*, $C_6H_4(C_3H_2N \cdot OH)$ (s. S. 469 Bildungsweise 3). Weisse Nadeln, welche in Alkali löslich sind und daraus durch Kohlensäure wieder gefällt werden. Sm.-P. 198° bis 199°. Seine Constitution folgt aus Bildungsweise 3.

Homologe des Chinolins; condensirte Chinoline.

Chinaldin, *α-Methylchinolin*, $C_{10}H_9N$. Im Steinkohlentheer enthalten. Farblose, chinolinartig riechende Flüssigkeit vom S.-P. 246°, deren Oxydation je nach Wahl des Oxydationsmittels entweder ein Benzol- oder ein Chinolinderivat giebt (s. S. 471).

Der Wasserstoff der Methylgruppe ist leicht beweglich; mit Phtalsäureanhydrid reagirt Chinaldin unter Bildung eines schönen gelben Farbstoffs: des **Chinolingelbs**, $C_{10}H_7N(CO)_2C_6H_4$ (B. 16, 2602). Bei

Gegenwart von Chinolin wird Chinaldin durch Alkylierung und Behandlung mit Kali in (unbeständige) blaue Farbstoffe, die **Cyanine**, übergeführt.

γ -Lepidin, **γ -Methylchinolin**, Cincholepidin, $C_9H_8N(CH_3)$, S.-P. 264⁰, wird aus Cinchonin durch Destillation mit Bleioxyd erhalten.

Die Methylchinoline sind isomer mit den Naphtylaminen. — Die aus dem Theer wie aus dem Thieröl isolirten *Homologen* des Chinolins sind als **Lepidin** (Iridolin), $C_{10}H_9N$, **Cryptidin**, $C_{11}H_{11}N$, etc. bezeichnet worden.

γ - oder Py-3-Phenylchinolin, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(C_6H_5) = CH \\ \diagdown N = \dot{C}H \end{matrix}$, ist als Stammsubstanz der Chinaalkaloide aufzufassen. Vgl. *Königs* und *Nef*, B. 19, 2427; Bildung: B. 18, 2406.

Flavanilin, $C_{16}H_{14}N_2$, ein schöner gelber Farbstoff, welcher durch Erhitzen von Acetanilid mit Chlorzink entsteht, ist ein α -Amidophenyl- **γ -Methylchinolin** (B. 15, 1500).

Naphtochinoline, $C_{13}H_9N$. Unterwirft man die beiden Naphtylamine der *Skraup'schen* Reaction, so erhält man die Naphtochinoline, feste Basen, welche sich vom Phenanthren durch Austausch von CH gegen N ableiten. Dieselben sind isomer mit Acridin (S. 474).

Anthrachinolin, $C_{17}H_{13}N$, entsteht analog aus Anthramin (S. 451). Farblose Blättchen. Es ist die Muttersubstanz des Alizarinblau, $C_{17}H_9NO_4$ (S. 453).

Chinolincarbonsäuren.

Chinolinbenzcarbonsäuren sind diejenigen, welche die Carboxylgruppen im Benzolkern enthalten.


Die **Cinchoninsäure**, $C_9H_6N(CO_2H)$, welche aus Cinchonin durch Oxydation mit Permanganat entsteht (Nadeln oder Prismen, Sm.-P. 254⁰), ist die **γ -Chinolincarbonsäure**. Von ihr leitet sich die

Chininsäure, $C_9H_5N(O\overset{p}{C}H_3) \cdot C\overset{\gamma}{O}_2H$, ab, die durch Oxydation von Chinin mit Chromsäure entsteht (gelbliche Prismen, Sm.-P. 280⁰).

Die **α - β -Chinolindicarbonsäure**, **Acridinsäure**, entsteht durch Oxydation des Acridins.

Dem Chinolin verwandte Basen.

Ein **Isochinolin**, C_9H_7N , ist neben Chinolin im Steinkohlentheer aufgefunden worden (B. 18, Ref. 384). Fest; Sm.-P. 20 bis 22⁰, S.-P. etwa 240⁰. Da es bei der Oxydation einerseits Cinchomeronsäure (**β - γ -Pydicarbonsäure**), andererseits Phtalsäure liefert, so besitzt es die Con-

stitution: . Synthese: B. 19, {1653; 2354; B. 21, 2299.

Mit dem Chinolin *verwandte* Basen, welche wiederum N statt CH, also zwei Atome Stickstoff enthalten und der Formel $C_6H_4(C_2H_2N_2)$

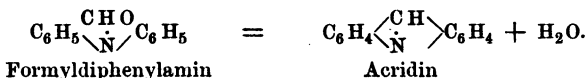
entsprechen, resp. Derivate derselben, sind bekannt, so die *Cinnolin*-, *Chinasol*- etc. -Verbindungen und die *Chinoxaline* (B. 16, 677; 17, 724; 17, 318; 19, 1604; 20, Ref. 255, 630; 21, Ref. 571).

Chinoxalin, *Chinazin*, $C_8H_4 \begin{smallmatrix} \text{N}=\text{CH} \\ \text{N}=\text{CH} \end{smallmatrix}$, entsteht aus o-Phenylendiamin durch Einwirkung von Glyoxal. In gleicher Weise treten o-Diamine mit Aldehydsäuren, Diketonen, Ketonensäuren etc. zusammen, falls dieselben zwei benachbarte Carbonylgruppen enthalten (s. B. 18, 1228; ferner bei Phenazin, S. 477). Das Chinoxalin ist ein Chromogen.

B. Acridingruppe, $C_nH_{2n-17}N$.

Acridin, $C_{13}H_9N$ (*Gräbe* und *Caro*), ist eine in farblosen Nadeln krystallisierende und sublimierende Base, welche im Rohanthracen des Steinkohlentheers, auch im rohen Diphenylamin vorhanden ist, und durch eine intensiv reizende Wirkung auf die Epidermis und die Schleimhäute sowie durch die grünblaue Fluorescenz ihrer verdünnten Salzlösungen charakterisirt ist.

Es entsteht synthetisch durch Erhitzen von Diphenylamin und Ameisensäure oder von Formyldiphenylamin, $(C_6H_5)_2N \cdot CHO$, mit Chlorzink (*Bernthsen*, A. 224, 1):



Durch Oxydation liefert es α - β -Chinolindicarbonsäure. Es erscheint mithin als ein Anthracen, in dessen Mittelgruppe OH durch N ersetzt ist. Es entsteht auch pyrogen aus o-Tolylanilin. Tertiäre Base.

Methyl-, Butyl-, Phenylacridin, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(R)} \\ \diagdown \text{N} \diagup \end{smallmatrix} C_6H_4$, **Acridin-carbonsäure**, **Naphtacridine** (Acridine, welche statt C_6H_4 $C_{10}H_6$ enthalten), etc. sind in analoger Weise synthetisch dargestellt worden.

Chrysanilin, **Phosphin**, ein schöner gelber Farbstoff, ist *Di-amidophenylacridin*, $C_{19}H_{11}N(NH_2)_2$, da es durch Kochen seiner Diazoverbindung mit Alkohol Phenylacridin liefert.

Das Acridin ist daher wie das Anthracen ein Chromogen (s. S. 30).

C. Alkaloide unbekannter Constitution.

Die in der Natur vorkommenden Alkaloide sind theils sauerstofffrei, unzersetzt flüchtig und flüssig, theils sauerstoffhaltig, gewöhnlich fest und krystallisirbar, und nicht unzersetzt flüchtig (Strychnin ist im Vacuum flüchtig). Sie werden durch gewisse Reagentien, wie Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Platinchlorid,

Jodquecksilber-Jodkalium etc., niedergeschlagen. Manche geben mit Salpetersäure oder Chlorwasser oder concentrirter Schwefelsäure etc. intensive Farbenreactionen.

a) *Opiumbasen.*

Im Opium (*Papaver somniferum*) sind enthalten:

1. **Morphin**, $C_{17}H_{19}NO_3$, $= C_{17}H_{17}NO(OH)_2$, kleine bitter schmeckende Prismen (+ H_2O). Wichtiges Schlafmittel. Als Base einwerthig und tertiär.

Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub (ausser Pyrrol, Pyridin und Chinolin) Phenanthren und ist auch auf andere Weise in Phenanthrenderivate überführbar (A. 222, 235). Es scheint ein Derivat des Morpholins (S. 468) zu sein. Constit.: *Knorr*; *Skraup*; s. B. 22, 181, 1113.

2. **Codein**, Methylmorphin, $C_{18}H_{21}NO_3$, entsteht auch durch Methylierung des Morphins.

3. **Thebain**, $C_{19}H_{21}NO_3$; 4. **Narcein**, $C_{23}H_{29}NO_9$;

5. **Papaverin**, $C_{21}H_{21}NO_4$. Ist ein Derivat des Isochinolins. Constitution: *G. Goldschmidt*, Monatsh. f. Ch. Bd. 9.

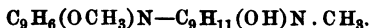
6. **Narcotin**, $C_{22}H_{23}NO_7$. Letzteres (glänzende Prismen) ist durch Wasseraufnahme spaltbar in **Meconin**, $C_{10}H_{10}O_4$, das Anhydrid der Meconinsäure (S. 414), welches auch im Opium vorhanden ist, und in **Cotarnin**, $C_{12}H_{13}NO_3$ (Prismen, + H_2O), welches durch Brom in Dibrompyridin überführbar ist. Es ist ein Benzyl-isochinolinderivat. Constitution: *Roser*, A. 254, 351, 356.

b) *Chinabasen.*

In den Chinarinden (*Cinchona*-arten) sind enthalten:

1. **Chinin**, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3H_2O$. Prismen oder seideglänzende Nadeln; Sm.-P. 177°. Zweierwerthige Base von intensiv bitterem Geschmack und alkalischer Reaction, deren Sulfat oder Chlorhydrat als fiebertreibendes Mittel ausgedehnte Verwendung findet. Die Chininsalze sind in verdünnter Lösung durch prachtvolle blaue Fluorescenz ausgezeichnet.

Als Base ist das Chinin ein tertiäres Diamin, enthält ausserdem seinen Reactionen nach ein Hydroxyl und ein Methoxyl, und scheint ein Derivat eines partiell hydrirten Dichinolins zu sein, entsprechend der Formel:



Durch Oxydation liefert es Chininsäure, $C_9H_5N(OCH_3)CO_2H$ (S. 473), und Cincholoiponsäure, $C_8H_{13}NO_4$; durch schmelzendes Kali Methoxychinolin, $C_9H_6N(OCH_3)$, s. S. 472. Vergl. B. 14, 1852; A. 204, 90; *Skraup*, Monatsh. f. Ch. Bd. 10.

Beim Erhitzen mit Salzsäure wird Chinin unter Abspaltung von Methyl in **Apochinin**, $C_{19}H_{20}N_2(OH)_3$, übergeführt.

2. **Cinchonin**, $C_{19}H_{22}N_2O$, gleich $C_{19}H_{21}(OH)N_2$, weisse, sublimierbare Prismen oder Nadeln von schwächerer antifebriler Wirkung wie Chinin, leitet sich vom Chinin durch Austausch von (OCH_3) gegen Wasserstoff ab. Durch Oxydation liefert es Cinchoninsäure (S. 473), durch Kalischmelze Chinolin.

3. **Conchinin**, $C_{20}H_{24}N_2O_2$; 4. **Cinchonidin**, $C_{19}H_{22}N_2O$, sind dem Chinin resp. Cinchonin isomer und minder wirksam.

c) *Strychnosbasen.*

In den Brechnüssen (*Strychnos nux vomica* etc.) sind enthalten:

1. **Strychnin**, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, und 2. **Brucin**, $C_{23}H_{26}N_2O_4$. Ersteres, ausgezeichnet durch seine fürchterliche Giftigkeit (erzeugt Starrkrampf), bildet vierseitige Prismen, und liefert bei der Kalischmelze Chinolin und Indol, beim Destillieren mit Kalk β -Picolin. Das Brucin (Prismen) giebt bei der Kalischmelze Homologe des Pyridins.

d) *Solanumbasen.*

Atropin, Hyoscyamin und Hyoscin sind drei aus *Atropa Belladonna* und *Datura Stramonium*, resp. *Hyoscyamus niger*, darstellbare isomere Basen von der Formel $C_{17}H_{23}NO_3$, welche durch mydriatische Wirkung ausgezeichnet sind.

Atropin bildet farblose Säulen und Nadeln, geruchlos, von stark bitterem Geschmack. Schwach linksdrehend. Wird durch Barytwasser in Tropasäure und Tropin, $C_8H_{15}NO$ (S. 466), gespalten, und ist daher der Tropasäureester des Tropins. Es entsteht aus diesen Componenten synthetisch durch Eindampfen der gemischten verdünnt-salzsäuren Lösungen.

Verwendet man statt Tropasäure ein Homologes derselben, so entstehen homologe Basen, die „*Tropeine*“, z. B. liefert die Mandelsäure das **Homatropin**, $C_{18}H_{21}NO_3$, welches wie Atropin mydriatisch, aber weniger andauernd wirkt (Ann. 217, 82, *Ladenburg*).

Hyoscyamin, Nadeln oder Tafeln, Sm.-P. 109^0 , zerfällt durch Barytwasser gleichfalls in Tropasäure und Tropin. Es ist dem Atropin sehr ähnlich und wandelt sich leicht in dieses um, z. B. unter dem Einfluss alkoholischen Kalis (*Will*, B. 21, 1725, 2777).

Hyoscin, ein farbloser Syrup, zerfällt durch Barytwasser in Tropasäure und das dem Tropin isomere Pseudotropin.

e) Weitere Alkaloide.

Veratrin, $C_{22}H_{42}NO_8$, aus *Veratrum album*.

Sinapin, $C_{16}H_{23}NO_5$, aus dem weissen Senfsamen, ist ein Derivat einerseits des Cholins, andererseits der Gallussäure, also kein Pyridinabkömmling.

Sparteïn, $C_{16}H_{26}N_2$ (in *Spartium Scoparium*).

Cocaïn, $C_{17}H_{21}NO_4$, ist der wirksame Bestandtheil der Cocablätter (*Erythroxylon Coca*), und ausgezeichnet durch seine schmerzstillende Wirkung. Das salzsaure Salz bildet weisse Prismen. Constit.: B. 20, 1221; 21, 47.

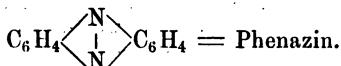
Zerfällt durch Salzsäure in Benzoësäure, **Ecgonin**, $C_9H_{15}NO_3$ (Prismen), und Methylalkohol, und kann aus Ecgonin z. B. durch Benzoylirung und Methylierung des entstandenen Benzoylecgonins wieder aufgebaut werden. In ähnlicher Weise sind homologe Cocaine darstellbar.

Ecgonin dürfte ein Pyridinderivat sein.

Leichenalkaloide (Ptomaine) s. S. 491.

D. Phenazingruppe.

Als **Phenazin** bezeichnet man eine Verbindung $C_{12}H_8N_2$, welche, in ihrer Constitution dem Anthracen und Acridin entsprechend, zwei Benzolreste enthält, die durch zwei unter einander gebundene Stickstoffatome zusammenhängen:

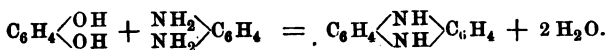


Dieselbe ist von grösserem Interesse, weil sie wie Anthracen und Acridin durch Eintritt von Amidgruppen in Farbstoffe übergeht.

Phenazin (Azone).

Das **Phenazin**, *Azophenylene*, entsteht durch Destillation des azobenzoësauren Baryts, beim Durchleiten von Anilin durch glühende Röhren und durch Oxydation seiner Hydroverbindung (s. u.).

Schöne lange hellgelbe Nadeln, Sm.-P. 171°, von grosser Sublimationsfähigkeit. In kaltem Alkohol wenig löslich; leicht in Aether. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe; die alkoholische Lösung wird durch Zinnchlorür grün gefällt. Durch Reduction mit Schwefelammon entsteht das farblose **Hydrophenazin**, $C_4H_4 \begin{array}{c} NH \\ NH \end{array} C_6H_4$, leicht oxydirbare Blättchen, welches man synthetisch durch Erhitzen von Brenzcatechin mit o-Phenylendiamin erhält (B. 19, 2206):



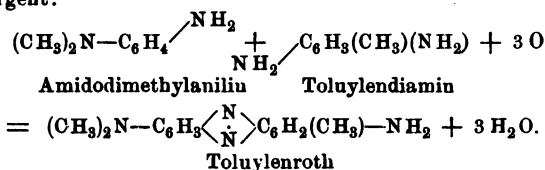
Analog dem Phenazin ist z. B. das **Naphtazin** (siehe Napht-acridin, zwei Naphtalinreste durch N_2 verbunden). Vgl. A. 237, 327.

Durch Eintritt einer Amidogruppe in derartige „Azine“ entstehen die **Eurhodine** (B. 19, 441; 21, 2418), sublimationsfähige gelbe bis rothe Farbstoffe, durch Eintritt zweier Amidogruppen die Farbstoffe der Toluylenrothgruppe.

Toluylenroth.

Diamidophenazin, $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2(\text{NH}_2)_2$, entsteht durch Oxydation von o-Phenylendiamin mit Eisenchlorid, B. 22, 355.

Toluylenroth, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4$ (Witt). Durch Zusammenoxydiren von p-Amidodimethylanilin mit m-Toluylendiamin in der Kälte entsteht ein schön blauer Körper, das Toluylenblau, ein Iudamin (siehe S. 350), welches beim Kochen unter Wasserstoffabspaltung in Toluylenroth übergeht:



Analog sind andere ähnliche Verbindungen darstellbar. Das aus p-Phenylendiamin und m-Toluylendiamin entstehende einfachste Toluylenroth [welches NH_2 statt $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ enthält] giebt durch Diazotirung **Methylphenazin**, $\text{C}_6\text{H}_4\{\text{N}_2\}\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)$.

Das Toluylenroth findet als „Neutralroth“ Verwendung.

Safranine.

Mit Toluylenroth verwandt sind die **Safranine**. Dieselben entstehen durch Oxydation eines Gemisches der Sulfate von 1 Mol. eines p-(Phenylen)diamins, 1 Mol. eines primären und 1 Mol. eines zweiten Monamins (dessen Parastellung frei ist) in heisser wässriger Lösung. Das einfachste Safranin ist das

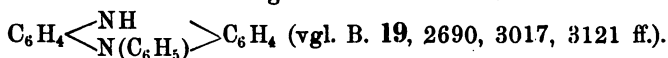
Phenosafrafin, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{Cl}$ [aus $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 + 2 \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$], das gewöhnliche Safranin des Handels vorwiegend

Tolusafrafin, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_4$ [aus $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$ 1, 2, 4 und 2 Mol. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NH}_2$]. Siehe B. 16, 472 etc.

Zu dem erforderlichen Gemisch von Mono- und Diamin gelangt man technisch durch Reduction von Amidoazoverbindungen (S. 361).

Die Safranine sind schön krystallisirende, metallisch grün glänzende, in Wasser leicht lösliche Verbindungen, welche gelb-

roth bis roth und violett färben. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist grün und wird beim Verdünnen mit Wasser erst blau, dann violett, schliesslich roth. Durch Reduction entstehen die Leukoverbindungen. Dieselben sind wahrscheinlich Diamidoverbindungen der noch unbekannten Substanz

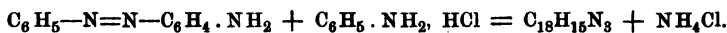


Mauvein, $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{Cl}$, der erste, technisch (von *Perkin* 1856) dargestellte Anilinfarbstoff (Anilinöl wird mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt), ist vielleicht phenylirtes Safranin, $\text{C}_{21}\text{H}_{19}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}_4$.

Magdalaroth, $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{Cl}$, ist das Safranin der Naphtalinreihe.

Anhang: Farbstoffe unbekannter Constitution.

Die **Induline** und **Nigrosine** sind violettblaue bis graublaue Farbstoffe, welche durch Erhitzen von Amidoazobenzol mit salzsauren Anilinen (und Sulfuriren des gebildeten Products) entstehen. Sie leiten sich ab vom **Violanilin**, **Azodiphenylblau**, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3$, welches auch durch Oxydation reinen Anilins entsteht:



Zwischenproduct bei der Bildung von Indulinen sind die Azo-phenine, z. B. **Azophenin**, $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_4$, gleich Dianilido-chinonanil (*O. Fischer* und *Hepp*, B. 21, 676, 2617; *Witt*, B. 20, 2659).

Anilinschwarz, ($\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{N}_5$?), aus Anilin z. B. durch Kaliumchlorat unter Mitwirkung von Kupfer- oder Vanadiumsalzen erhalten, wird gewöhnlich direct auf der Faser erzeugt; es ist ein dunkelgrünes amorphes, in den meisten Lösungsmitteln unlösliches Pulver.

XXXV. Terpene und Campher.

Die Terpene sind Kohlenwasserstoffe von der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ [oder auch $(\text{C}_5\text{H}_8)_x$], welche mit dem Cymol (S. 327) in nahem Zusammenhang stehen. Die Campher, z. B. Japancampher, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, enthalten ausserdem Sauerstoff, und sind mit den Terpenen nahe verwandt. Beide Classen von Verbindungen sind in der Natur weit verbreitet.

Aetherische Oele. Viele Pflanzen enthalten, zumal in ihren Blüten und Früchten, ölartige Substanzen, welchen sie ihren specifischen Geruch oder Duft verdanken, und welche man aus ihnen z. B. durch Destillation mit Wasserdampf darstellen kann. Man nennt dieselben ätherische Oele, und hat sie früher in eine besondere Classe zusammen-

gestellt, während sie jetzt als grossentheils heterogene Verbindungen erkannt sind (z. B. Bittermandelöl = Benzaldehyd; Römisch-Kümmelöl = Cymol und Cuminaldehyd, etc.). In manchen solchen ätherischen Oelen sind *Terpene* enthalten [z. B. besteht das Thymianöl aus Thymen (Terpen), Cymol und Cumol] und bilden oft den überwiegenden Bestandtheil derselben (so des Terpentinöls, Citronenöls, Orangenöls etc.). Manche Oele scheiden in der Kälte feste Stoffe — „*Stearoptene*“ — aus; die flüssigen Antheile nennt man *Eldeoptene*. Die *Campherarten* sind den ätherischen Oelen in Vorkommen und Gewinnung analog, aber fest.

A. Terpene.

(Vergl. insbesondere O. Wallach's Abhandlungen: A. 227, 277; 230, 225; 239, 1; 246, 221 ff.)

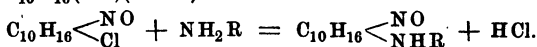
Die Terpene sind im Pflanzenreich weit verbreitet, besonders in Coniferen (Pinus, Picea, Abies etc.), dann in Citrusarten u. s. f. Die aus den einzelnen Pflanzen zunächst isolirten Producte, welche man nach ihrer Herkunft als *Terpentinöl*, *Citren* (aus Citronenöl), *Hesperiden* (aus Orangenöl), *Thymen* (aus Thymian), *Carven* (aus Kümmelöl), *Eucalypten*, *Oliben* etc. bezeichnet hat, haben meist die Formel $C_{10}H_{16}$ und annähernd gleiche Siedepunkte (zwischen 160 und 190°), sind aber keine chemischen Individua, sondern Gemische isomerer Verbindungen. Man kann dieselben öfters durch fractionirte Destillation etc. von einander trennen (S.-P. siehe Tabelle).

Die Terpene zeigen Uebergänge zum Cymol, $C_{10}H_{14}$; so liefert Terpentinöl durch Erhitzen mit Jod direct Cymol. Bei der Oxydation giebt es wie das Cymol Terephtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$ u. s. f. Sie werden daher öfters als *hydrirte Cymole*, $C_{10}H_{14}.H_2$, aufgefasst (S. 327). Sie zeigen eine Reihe additioneller Reactionen, welche häufig bis zu Derivaten von $C_{10}H_{20}$ führen, dessen Benzolkern völlig reducirt ist. So vereinigen sie sich mit Chlorwasserstoff zu Dihydrochloriden, $C_{10}H_{18}Cl_2$, auch wohl (Pinen, Camphen) nur zu Monohydrochloriden, $C_{10}H_{17}Cl$. Brom wird oft addirt unter Bildung von charakteristischen Tetrabromiden, $C_{10}H_{16}Br_4$. Ferner entstehen leicht Verbindungen mit Nitrosylchlorid, $C_{10}H_{16}.NOCl$, durch Behandlung der Terpene mit Amyl- oder Aethylnitrit, Eisessig und Salzsäure. Endlich vermögen zwei Terpene, Terpinen und Phellandren, sich leicht mit salpetriger Säure zu „Nitrositen“, $C_{10}H_{16}N_2O_3$, zu verbinden.

Die Vereinigung mit Brom und mit Halogenwasserstoff vollzieht sich leicht in Eisessiglösung. Durch Erhitzen der in Eisessig gelösten

Halogenwasserstoffadditionsproducte mit essigsaurem Natron wird der Halogenwasserstoff wieder abgespalten.

Die Nitrosochloride, feste, gegen 100° schmelzende Verbindungen, setzen sich mit organischen Basen, z. B. Piperidin, Aethylamin, Anilin etc., leicht um zu wohl charakterisirten Basen, den *Nitrolaminen*, $C_{10}H_{16}(NO)(NRR')$:



Unter diesen eignen sich z. B. die mit Benzylamin dargestellten Nitrolbenzylamine sehr zur Erkennung und Charakterisirung der Terpene.

Mehrere Terpene zeigen eine sehr grosse Neigung, sich unter bestimmten Bedingungen, z. B. durch Säuren, in stabilere Isomere zu verwandeln. Ferner polymerisiren sie sich leicht. In Essigsäureanhydrid-Lösung geben sie mit concentrirter Schwefelsäure (gelbe) rothe oder blaue Farbreactionen.

Optisches Verhalten der Terpene. Die meisten Terpene existiren sowohl in einer rechtsdrehenden als auch einer gleich stark linksdrehenden Modification. Beim Vermischen gleicher Theile dieser Modificationen entstehen im Allgemeinen inactive Mischungen oder Verbindungen unter Beibehalten der sonstigen chemischen Eigenschaften. Eigenthümlich abweichende Verhältnisse zeigen das Rechts- und Links-Limonen, durch deren Vereinigung das inactive Dipenten entsteht. Die Dipentenderivate sind in Schmelzpunkt, Löslichkeit etc. von den Componenten wesentlich verschieden.

Die Terpene zerfallen in mehrere Hauptgruppen:

1. solche, welche sich mit nur einem Molecül Halogenwasserstoff zu vereinigen vermögen, falls nicht etwa Isomerisation eintritt: Pinen, Camphen;
2. solche, welche sich mit zwei Molecülen Halogenwasserstoff verbinden können, aber nicht mit salpetriger Säure: Dipenten, Sylvestren, Terpinolen, und
3. solche, welche mit salpetriger Säure Nitrosite (s. o.) bilden: Terpinen, Phellandren.

Sie unterscheiden sich weiter durch die Siedepunkte, durch Schmelzpunkte und Eigenschaften der Dihydrochloride und der mittelst Brom entstehenden Additionsproducte (meist Tetrabromide) u. s. f.

U e b e r s i c h t :

		Sm.-P.	S.-P.	Bromide, Sm.-P.	Hydrochloride Sm.-P.	Nitro- site Sm.-P.
1	Pinen	fl.	159—160 ⁰	fl.	+ HCl: 125 ⁰	—
2	Camphen . .	49 ⁰	160—161 ⁰	fl.	+ HCl: zersetzl.	—
3	± Limonen .	fl.	} 175 ⁰	Br ₄ : 104 ⁰	} + 2 HCl: 50 ⁰	—
3a	Dipenten . .	fl.		Br ₄ : 125 ⁰		—
4	Sylvestren . .	fl.	175—176 ⁰	Br ₄ : 135 ⁰	+ 2 HCl: 72 ⁰	—
5	Terpinolen . .	fl.	185—190 ⁰	Br ₄ : 116 ⁰	[+ 2 HCl: 50 ⁰]	—
6	Terpinen . .	fl.	180 ⁰			155 ⁰
7	Phellandren .	fl.	(170 ⁰)			94 ⁰

Ausser diesen „eigentlichen Terpenen“, $C_{10}H_{16}$, unterscheidet man noch Hemiterpene, C_5H_8 (**Isopren**, s. d.), welche durch Polymerisation in Terpene (Dipenten) übergehen, und Polyterpene, $(C_5H_8)_x$: **Cedren**, **Cubeben** = $C_{15}H_{24}$, S.-P. 250 bis 260⁰, **Colophen**, $C_{20}H_{32}$, S.-P. über 300⁰, und **Kautschuk**, $(C_{10}H_{16})_x$.

Pinen, $C_{10}H_{16}$. Hauptbestandtheil des deutschen und amerikanischen Terpentins, ferner des Wachholderbeeröls, des Oels von Eucalyptus globulus, des Salbeiöls etc. Bildet neben Sylvestren und Dipenten das russische und schwedische Terpentinsöl.

Das *Terpentinsöl* wird aus dem Terpentin, dem Harzsaft von Pinusarten, durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen, wobei als Rückstand das Colophonium (Geigenharz) hinterbleibt. Farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, stark lichtbrechend, in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. S.-P. 158 bis 161⁰; Spec. Gew. 0,86 bis 0,89. Löst Harze, Kautschuk (daher zu Oelfarben, Lacken etc. verwendet), auch Schwefel, Phosphor etc. Absorbirt an der Luft Sauerstoff unter Ozonbildung und Verharzung; dabei entstehen geringe Mengen Ameisensäure, Cymol etc. Verdünnte Salpetersäure bildet Terephtalsäure, Terpenylsäure, $C_8H_{12}O_4$ etc. Erhitzen mit Jod verwandelt es unter heftiger Reaction in Cymol. Erhitzen mit Jodwasserstoff bildet $C_{10}H_{18}$ und $C_{10}H_{20}$.

Je nach der Herkunft zeigt das Terpentinsöl physicalische Verschiedenheiten; das deutsche, französische und venetianische sind linksdrehend, australisches z. B. rechtsdrehend. Diese Verschiedenheiten sind auf die Existenz von Links- und Rechts-Pinen zurückzuführen.

Es wirkt antiseptisch und secretionsbeschränkend.

Pinenhydrochlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, Sm.-P. 125°, ist eine feste weisse, dem Campher ähnlich riechende Krystallmasse („künstlicher Campher“), in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol. Spaltet man durch schwaches Alkali (Erhitzen mit Seife) die Salzsäure wieder ab, so erhält man Camphen (s. u.).

Weitere Addition von Chlorwasserstoff an Pinenhydrochlorid findet nicht statt. Pinen scheint daher nur eine Doppelbindung zu besitzen. Aehnliches gilt für Camphen.

Pinennitrosochlorid, $C_{10}H_{16} \cdot NOCl$, bildet bei 103° schmelzende Krystalle. Inactiv.

2. Camphen, $C_{10}H_{16}$. Entsteht aus Pinenhydrochlorid mit alkoholischem Kali, in ähnlicher Weise aus Bornylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$ (s. u.). Existirt als Rechts- und Links-Camphen. Feste krystallinische Masse vom Sm.-P. 49°, die nach Terpentinöl und Campher riecht. Stabiler als Pinen. Chromsäuremischung oxydirt zu Campher.

Camphen bildet mit einem Molecül Chlorwasserstoff ein lockeres Additionsproduct. Brom giebt ein Monosubstitutionsproduct, kein Tetrabromid.

3. Rechts-Limonen, *Hesperiden*, *Citren*, *Carven*, ist der fast ausschliessliche Bestandtheil des Pomeranzenschalenöls (Ol. cort. Aurant.); ferner der Hauptbestandtheil des Dillöls, Kümmelöls, Erigeronöls etc. Mit Pinen gemischt bildet es das Citronenöl. Es siedet bei 175° und bildet ein bei 104° schmelzendes rechtsdrehendes **Tetrabromid**, $C_{10}H_{16}Br_4$. Es enthält also wahrscheinlich zwei Doppelbindungen. Es wird sehr leicht zu Dipenten inactivirt.

Links-Limonen ist neben Links-Pinen im Fichtennadelöl enthalten. Sein **Tetrabromid**, gleichfalls bei 104° schmelzend, verhält sich zum Rechtslimonentetrabromid wie Links- zu Rechtsweinsäure, und vereinigt sich mit jenem zu dem der Traubensäure entsprechenden Dipententetrabromid vom Sm.-P. 125° (s. u.).

Links- und Rechts-Limonen geben Nitrosylchloride, $C_{10}H_{16}NOCl$, von entsprechendem Drehungsvermögen, und diese durch Abspaltung von Chlorwasserstoff das Rechts- bezw. Links-Nitrosolimonen, $C_{10}H_{15}NO$, identisch mit den *Carvoximen* (S. 376).

Dipenten, *Cinen*, *inactives Limonen*, $C_{10}H_{16}$. Findet sich z. B. im Oleum Cinae, neben Cineol. Entsteht aus Pinen, Camphen, Limonen etc. durch mehrstündiges Erhitzen auf 250 bis 270° (Isomerisation), sowie aus seinem Dihydrochlorid (s. u.) durch Abspaltung zweier Molecüle Chlorwasserstoff. Bildet sich ferner aus Pinen unter dem Einfluss verdünnter alkoholischer Schwefelsäure, aus Terpinhydrat (s. f. S.) durch Wasserabspaltung,

aus Isopren durch Polymerisation, aus Kautschuk durch Destillation, neben Isopren, u. s. f. Es bildet eine angenehm citronenartig riechende Flüssigkeit vom S.-P. 175 bis 176°. Optisch inactiv. Mit Chlorwasserstoff giebt es leicht Dipentendihydrochlorid, mit Brom ein krystallisirendes Tetrabromid vom Sm.-P. 125°. Es ist beständiger als Pinen. Durch alkoholische Salzsäure ist es isomerisirbar zu Terpinen. Sein (inactives) Nitrosochlorid giebt durch Abspaltung von Salzsäure das sogenannte Nitrosodipenten (inactives Carvoxim), vom Sm.-P. 93°.

Dipentendihydrochlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$, bildet sich durch Salzsäureanlagerung an Dipenten, Limonen etc.; auch aus feuchtem Pinen unter vorhergehender Isomerisation zu Dipenten. Rhombische Tafeln vom Sm.-P. 50°, in heissem Alkohol leicht löslich.

Terpinhydrat, $C_{10}H_{18}(OH)_2 + H_2O$, grosse rhombische, geruchlose Krystalle vom Sm.-P. 117°, entsteht aus Dipentendihydrochlorid durch Stehen mit wässrigem Alkohol, wie aus Pinen unter dem Einfluss von Alkohol und Salpetersäure. Das bei 100° daraus resultirende **Terpin**, $C_{10}H_{18}(OH)_2$, Nadeln vom Sm.-P. 105°, hat Glycolcharacter; das Dipentendihydrochlorid ist sein Chlorwasserstoffester. Durch Abspaltung von Wasser giebt es zunächst Terpineol, $C_{10}H_{17}(OH)$, dann weiter (durch Kochen mit verdünnten Säuren) je nach den Bedingungen als Hauptproduct Dipenten, Terpinen oder Terpinolen.

4. **Silvestren** ist der rechtsdrehende Hauptbestandtheil des schwedischen und russischen Terpentinöls. S.-P. 175°. Es ist eins der stabilsten Terpene. Mit Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure giebt es eine prächtig blaue Färbung. Sein Dihydrochlorid, isomer Dipentendihydrochlorid, schmilzt bei 72° und ist rechtsdrehend.

5. **Terpinolen**, dem Dipenten sehr ähnlich (s. Tab.), und

6. **Terpinen**, entstehen beide durch Isomerisation des Pinens und Limonens (siehe Terpinhydrat). Terpinen liefert ein Nitrit.

7. **Phellandren** kommt als Rechts-Ph. im Wasserfenchel (Phellandrium), als Links-Ph. im Oel von Eucalyptus Amygdalina vor. Vereinigt sich leicht mit salpetriger Säure zu einem festen Nitrosit. Es ist eins der veränderlichsten Terpene, und geht leicht in Dipenten, mit alkoholischer Salzsäure in Terpinen über.

8. **Kautschuk**, $(C_{10}H_{16})_x$, ist der erhärtete Milchsaft von (tropischen) Euphorbiaceen, Apocynen etc., zumal von Siphonia (Ficus) elastica (Brasilien etc.). Er bildet in reinem Zustande eine weisse amorphe Masse und ist durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Alkohol rein darstellbar. Verhalten bei der Destillation: siehe Dipenten. Absorbirt an der Luft Sauerstoff. Durch Behandeln mit Schwefel wird er „vulcanisirt“ (Hartgummi).

Verwandt ist die **Guttapercha** (aus *Isonandra Gutta*, Indien); sie unterscheidet sich vom Kautschuk durch ihren Sauerstoffgehalt.

Auch *Homologe* der Terpene sind dargestellt.

Constitution der Terpene. Für das Limonen folgt wegen seiner Beziehung zum Carvoxim (s. o.) und somit zum Carvol sehr wahrscheinlich die Formel $C_3H_7-C \begin{smallmatrix} \swarrow CH-CH_2 \\ \searrow CH=CH \end{smallmatrix} CH-CH_3$. Seine Isomerie mit Sylvestren und Terpinolen dürfte durch die verschiedene Stellung der zwei Doppelbindungen bedingt sein. Im Pinen ist hingegen eine doppelte und wahrscheinlich eine diagonale (Para-) Bindung anzunehmen. Vergl. *Wallach*, l. c.; *Goldschmidt*, B. 18, 1733; s. a. *Brühl*, B. 21, 145, 457.

Terpinen und Phellandren, welche ähnlich dem Amylen Nitrosite bilden, enthalten wahrscheinlich eine doppelte Bindung in der Seitenkette, die also C_8H_8 sein würde.

B. Campher.

1. **Japancampher**, $C_{10}H_{16}O$, wird aus dem Campherbaum (*Laurus camphora*) durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen. Farblose, durchscheinende und leicht sublimirende, glänzende Prismen von charakteristischem Geruch. Sm.-P. 175° , S.-P. 204° . Spec. Gew. 0,985. Ist in alkoholischer Lösung rechtsdrehend; das Drehungsvermögen ist je nach der Herkunft verschieden. Geht beim Destilliren mit Phosphorsäureanhydrid in *Cymol* über, desgleichen, aber minder glatt, durch Chlorzink:



Durch Erhitzen mit Jod entsteht Carvacrol = Oxycymol (siehe S. 376; so wie Terpentinöl in *Cymol* übergeht). Durch Salpetersäure wird er zur zweibasischen, an die Phtalsäure erinnernden **Campher-säure**, $C_8H_{14}(CO_2H)_2$, weiter zu **Camphoronsäure**, $C_9H_{12}O_5$, etc. oxydirt.

Campher reagirt mit Hydroxylamin unter Bildung von **Camphoroxim**, $C_{10}H_{16}(NOH)$, enthält daher eine Carbonylgruppe.

Das Oxim vermag durch Wasserverlust in das **Cyanid**, $C_9H_{15}.CN$, überzugehen, welches durch Verseifung die **Campholensäure**, $C_9H_{15}.CO_2H$, bei der Reduction das **Camphylamin**, $C_9H_{15}(CH_2.NH_2)$, liefert (B. 21, 1125).

Künstlich entsteht Campher durch Oxydation von Camphen.

Durch Phosphorpentachlorid entstehen aus Campher zwei **Dichloride**, $C_{10}H_{16}Cl_2$. Auch **Chlor-** und **Bromcampher**, **Nitrocampher**, **Amidocampher** sind bekannt; ferner z. B. **Aethylcampher**.

Isomer dem Campher ist das **Pinol**, $C_{10}H_{16}O$, welches aus Pinen bei der Bereitung seines Nitrosochlorids als Nebenproduct entsteht. S.-P. 183 bis 184°. Aehnlich riechend wie Cineol (s. u.). Giebt bei der Oxydation Terebinsäure.

Isomer ist ferner **Absynthol**; polymer das **Caryophyllin**, $C_{20}H_{32}O_2$.

2. **Borneol**, **Borneocampher**, $C_{10}H_{18}O$. Findet sich in der Natur (in *Dryobalanops Camphora*) und entsteht aus Japancampher durch nascirenden Wasserstoff: $C_{10}H_{16}O + 2H = C_{10}H_{18}O$. Ist dem Japancampher sehr ähnlich, riecht aber gleichzeitig nach Pfeffer. Sechseitige Blättchen, Sm.-P. 198°, S.-P. 212°. Oxydation verwandelt es zunächst in Campher.

Borneol besitzt den Charakter eines secundären Alkohols, bildet also z. B. Ester, und giebt mit Pentachlorphosphor ein Chlorid, das **Bornylchlorid**, $C_{10}H_{17}Cl$, Sm.-P. 148° (isomer Pinenhydrochlorid) (siehe Camphen). — Borneol verhält sich wie eine gesättigte Verbindung, liefert aber mit Brom und Halogenwasserstoff unbeständige Additionsproducte.

Cineol, **Eucalyptol**, $C_{10}H_{18}O$, isomer Borneol, ist ein in der Natur sehr verbreitetes Terpenderivat. Es bildet den Hauptbestandtheil des *Oleum cinae*. Entsteht u. a. bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Pinen. Sm.-P. — 1°, S.-P. 176°. Liefert eine lockere Chlorwasserstoff-Verbindung, und geht leicht in Dipenten über.

Stärkere Einwirkung von Chlorwasserstoff führt zum Dipentendihydrochlorid. Oxydation liefert die schön krystallisirende, bei 196° schmelzende **Cineolsäure**, $C_{10}H_{16}O_6$.

Terpineol, gleichfalls isomer Borneol und in ätherischen Oelen enthalten, entsteht aus Terpin durch Wasserabspaltung, neben Cineol. Dicke Flüssigkeit vom S.-P. 215 bis 218°. Verhält sich wie ein einwerthiger ungesättigter Alkohol; giebt mit Brom Dipententetrbromid und geht durch Schwefelsäure in Cineol über. Durch Wasserabspaltung entstehen Dipenten oder Isomere (siehe Terpin).

3. **Menthacampher**, **Menthol**, $C_{10}H_{20}O$, ist der Hauptbestandtheil des Pfefferminzöls (*Mentha piperita*). Krystallinische Masse; Sm.-P. 42°; S.-P. 213°. Besitzt den Charakter eines einwerthigen Alkohols. Wird als Antisepticum und Anästheticum verwendet.

Constitution der Campher. Der Japancampher erscheint wegen seines Verhaltens gegen Hydroxylamin und seiner Beziehung zum Carvacrol als Ketotetrahydrocymol, das Borneol als der entsprechende secundäre Alkohol, Oxytetrahydrocymol, Menthol als Oxyhexahydrocymol. Cineol dürfte eine äthylenoxydartige Atomgruppe enthalten.

XXXVI. Harze; Glycoside; Pflanzenstoffe (unbekannter Constitution).

A. Harze.

Manche organische Verbindungen, zumal die Terpene, zeigen die Fähigkeit, durch Oxydation an der Luft oder unter dem Einfluss chemischer Agentien zu „verharzen“, d. h. in Substanzen überzugehen, welche mit in der Natur vorkommenden Harzen grosse Aehnlichkeit besitzen. Diese natürlichen Harze sind amorphe, meist glasglänzende, spröde Massen von muschelartigem Bruch, welche in Wasser und Säuren unlöslich sind, sich hingegen in Alkohol, Aether und Terpentinöl lösen. Sie kommen in der Natur vielfach vor, theilweise in Terpenen oder ätherischen Oelen gelöst („Balsame“), von denen sie eventuell durch Destillation mit Wasserdampf befreit werden können.

In Alkalien lösen sich die Harze zu seifenartigen Verbindungen (Harzseifen), deren wässrige Lösung durch Säuren wieder gefällt wird; sie dürften daher meist aus (einem Gemenge von) complicirten Säuren („Harzsäuren“) bestehen.

Aus dem Colophonium (dem Destillationsrückstande des Terpentins s. S. 482) ist eine einheitliche Säure isolirt worden, die

Abietinsäure, ($C_{40}H_{56}O_4$?) (Blättchen, Sm.-P. 165° , in heissem Alkohol löslich). In gleicher Weise hat man aus z. B. dem Galipotharze (*Pinus maritima*) die ihr sehr ähnliche krystallisirende **Pimarsäure**, $C_{20}H_{30}O_2$ (Sm.-P. 148°), dargestellt.

Ihre Verwandtschaft mit den aromatischen Verbindungen documentiren die Harze durch ihren Uebergang in aromatische Kohlenwasserstoffe beim Destilliren mit Zinkstaub, und durch die Bildung von Dioxy- und Trioxybenzolen beim Schmelzen mit Kali.

Zu den Harzen gehören ausser **Colophonium** (s. o.) u. a. noch der Gummilack oder **Schellack** (aus ostindischen Ficusarten), und der **Bernstein**, ein fossiles Harz, das ausser Harzsäuren und flüchtigem Oel Bernsteinsäure enthält.

Die Harze werden zu Lacken, Firnissen etc. verwendet.

B. Glycoside.

(Vergl. „die Glycoside“, O. Jacobsen, Breslau, Trewendt.)

Als Glycoside bezeichnet man eine Reihe von Pflanzenstoffen, welche durch Alkalien oder Säuren (oder auch Fermente) derart gespalten werden, dass als eines der Spaltungsproducte eine Glycose (meist Traubenzucker) gebildet wird. Sie sind also *ätherartige Abkömmlinge der betreffenden Zuckerarten*.

Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11}$ (S. 385), farblose Prismen, Sm.-P. 200° , in Wasser leicht löslich, findet sich in den bitteren Mandeln, den Kirschchlorbeerblättern, den Kernen der Pfirsiche, Kirschen und anderer Amygdalaceen, und zerfällt durch Verseifung oder unter dem Einfluss des in den bitteren Mandeln enthaltenen Ferments Emulsin (S. 291) in Bittermandelöl, Dextrose und Blausäure.

Salicin, $C_{13}H_{18}O_7$, ist in Salix-arten enthalten, ist spaltbar in Saligenin (S. 387) und Dextrose. **Helicin**, $C_{13}H_{16}O_7 + H_2O$, entsteht aus Salicin durch salpetrige Säure und ist in Salicylaldehyd und Glycose spaltbar, aus diesen auch synthetisch darstellbar.

Populin, **Benzoylsalicin**, $C_{20}H_{22}O_8 + 2 H_2O$ (in Populusarten), kann künstlich aus Salicin und Benzoylchlorid dargestellt werden.

Arbutin, $C_{12}H_{16}O_7$, und **Methylarbutin**, $C_{13}H_{18}O_7$, enthalten in den Blättern der Bärentraube etc., zerfallen in Dextrose und Hydrochinon resp. Methylhydrochinon. Ersteres wird medicinisch verwendet.

Hesperidin, $C_{22}H_{26}O_{12}$ (in unreifen Orangen etc.), lässt sich in Dextrose, Hesperetinsäure [eine der Ferulasäure (S. 410) isomere Verbindung] und Phloroglucin spalten.

Phloridzin, $C_{21}H_{24}O_{10}$ (in der Wurzelrinde der Obstbäume; feine Prismen), ist spaltbar in Traubenzucker und **Phloretin**, $C_{15}H_{14}O_5$; letzteres weiter in Phloretinsäure, $C_9H_{10}O_3$, und Phloroglucin.

Aesculin, $C_{15}H_{16}O_9$ (in der Rosskastanienrinde; Prismen), wird durch Säuren in Traubenzucker und Aesculetin (S. 411) zerlegt.

Saponin, $C_{32}H_{54}O_{18}$, aus der Seifenwurzel.

Quercitrin, $C_{32}H_{38}O_{20}$ (aus Quercus tinctoria, Kastanienblüthen etc.), gelbe Nadeln.

Coniferin, $C_{16}H_{22}O_8 + 2 H_2O$ (im Cambialsaft der Coniferen), ist spaltbar in Glycose und Coniferylalkohol (S. 388), und dient zur Darstellung von Vanillin, welches durch Oxydation aus ihm entsteht.

Myronsäure, $C_{10}H_{19}O_{10}NS_2$, ist als Kalisalz, $C_{16}H_{18}KO_{10}NS_2$, im schwarzen Senfsamen enthalten (glänzende Nadeln) und wird durch Barytwasser oder das Ferment Myrosin, welches gleichzeitig in den

Samen vorhanden ist, in Traubenzucker, saures Kaliumsulfat und Allylsenfö (S. 261) zerlegt.

Ruberythrinsäure, s. S. 453.

Synthetische Glycoside: B. 18, 1960, 3481.

C. Pflanzenstoffe unbekannter Constitution.

Aloin, $C_{17}H_{18}O_7$ (in der Aloëpflanze); feine Nadeln; von stark purgirender Wirkung. Ist ein Anthracenderivat.

Cantharidin, $C_{10}H_{12}O_4$ (in den spanischen Fliegen). Sublimirbare Blättchen; zieht auf der Haut Blasen.

Pikrotoxin, $C_{30}H_{34}O_{13}$ (in den Kokkelskörnern).

Santonin, $C_{15}H_{18}O_3$ (in den Wurmsamen), leitet sich vom Naphthalin ab (B. 16, 2686).

Natürliche Farbstoffe unbekannter Constitution sind:

Brasilin, $C_{16}H_{14}O_5$, der rothe Farbstoff des Brasilien- und Fernambukholzes. In freier Form farblose glänzende Nadeln.

Curcumin, $C_{14}H_{14}O_4$ (?), der gelbe Farbstoff der Curcumawurzel, welcher durch Alkalien braunroth gefärbt wird (Curcumapapier).

Hämatoxylin, $C_{16}H_{14}O_6$, der Farbstoff des Blauholzes (Campecheholzes). Gelbliche Prismen, in Alkalien violettblau löslich.

Carminsäure, $C_{17}H_{18}O_{10}$, der färbende Bestandtheil der Cochenille (*Coccus Cacti*), rothe amorphe Masse, wird durch Säuren in einen Zucker und **Carminroth**, $C_{11}H_{12}O_7$ (purpurrothe Masse mit grünem Reflex), gespalten und ist ein Derivat der Phtalsäure (B. 18, 3180).

Harmin, $C_{13}H_{12}N_2O$, und **Harmalin**, $C_{13}H_{14}N_2O$, die Farbstoffe von *Peganum Harmala* (B. 18, 400).

Chlorophyll, Blattgrün, ist der eisenhaltige grüne Farbstoff der Pflanze, bildet mit Stärke, Wachs etc. die Chlorophyllkörner der Zellen. Seine chemische Natur ist noch nicht genauer bekannt.

Lackmus ist ein blauer, aus *Rocella tinctoria* und anderen Flechten gewinnbarer, mit dem Orcein (S. 378) verwandter Farbstoff, der durch Säuren roth, durch Alkalien blau gefärbt wird (Indicator).

XXXVII. Eiweissarten; Thierchemie.

Eine ausführlichere Besprechung der für die Thierchemie und die physiologische Chemie wichtigen, im Thierkörper sich findenden, seither nicht erwähnten Substanzen ist hier nicht beabsichtigt, da dieselben zum grossen Theil in chemischer weniger gut als wie in physiologischer Beziehung bekannt sind.

Erwähnt seien: die Eiweisskörper, die Albuminoide, beide auch als Proteine bezeichnet, und verschiedene Körper des intermediären Stoffwechsels.

A. Eiweisskörper (Albumine).

(Vgl. *Drechsel*, Art. „Eiweiss“ in *Ladenburg's* Neuem Handwörterbuch.)

Die Eiweisskörper bilden den wesentlichsten Bestandtheil des Organismus. Sie finden sich im Protoplasma und in allen Ernährungsflüssigkeiten des Körpers. In Lösung sind sie optisch (—) activ und diffundiren nicht durch Pergamentpapier (Colloide); sie werden gefällt durch Erhitzen, durch starke Mineralsäuren, durch viele Metallsalze (Kupfersulfat, Bleiessig, Quecksilberchlorid), Alkohol, Gerbsäure, Essigsäure und wenig Ferrocyanium, u. s. f. Durch Kochen mit Salpetersäure werden die Eiweisskörper gelb gefärbt (Xanthoproteinreaction); mit einer salpetrigsäurehaltigen Lösung von Mercurinitrat (*Millon's* Reagens) gekocht, tritt eine rothe, mit Natronlauge und sehr wenig Kupfersulfat violette Färbung ein.

Die Eiweissarten verbinden sich sowohl mit Säuren wie mit Alkalien (Acid- und Alkalialbuminate, s. u.).

Sie sind schwer in reiner Form zu erhalten; indess sind manche rein dargestellt worden. Sie krystallisiren nicht, mit Ausnahme des Eiweisses, welches in Hanf-, Ricinus- und Kürbissamen vorkommt (B. 15, 953) und des neuerdings krystallinisch erhaltenen Eialbumins.

Die verschiedenen Eiweissarten weichen in ihrer procentischen **Zusammensetzung** nur wenig von einander ab; sie enthalten:

C 52,7 bis 54,5 Proc., H 6,9 bis 7,3 Proc., N 15,4 bis 16,5 Proc.,
O 20,9 bis 23,5 Proc., S 0,8 bis 2,0 Proc.

Eine Formel ist aus diesen Zahlen zur Zeit nicht aufstellbar.

Bemerkenswerth ist der *Schwefelgehalt* des Eiweisses, dessen Bindungsform unbekannt ist; er wird schon beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien theilweise eliminirt, so dass beim Kochen von Eiweiss mit alkalischer Bleioxydlösung Schwefelblei abgeschieden wird (Schwefelprobe im Eiweiss).

Andeutungen über die **Constitution** des Eiweisses giebt sein Verhalten bei der Spaltung durch Säuren (zumal bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zinnchlorür) oder durch Barytwasser. Hierbei entstehen ausser Ammoniak und Kohlensäure hauptsäch-

lich Amidosäuren, und zwar sowohl der Fettreihe [Glycocoll, Leucin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, „Leucein“, $(C_4H_7NO_2)_x$] (B. 19, Ref. 30), wie aromatische Amidosäuren (Phenylamidopropionsäure und Tyrosin).

Erwähnenswerth ist die Hypothese, dass das Eiweiss im Wesentlichen ein Condensationsproduct des Asparaginsäurealdehyds, $C_4H_7NO_2$ (des Leuceins, s. o.), sei (Löw).

Durch Fäulniss entstehen aus Eiweiss ausser Amidosäuren, aromatischen Säuren und Fettsäuren (z. B. Buttersäure) Indol, Skatol und Kresol; ferner die alkaloid-artigen Ptomaine (giftig wirkende Leichenalkaloide), unter denen Neurin und Pentamethylendiamin (= „Cadaverin“, B. 19, 2585) nachgewiesen worden sind.

Durch den Magensaft (Pepsin) und das Pankreasferment (Trypsin) erleiden die Eiweissstoffe bei 30 bis 40° Veränderung, und zwar werden sie durch Pepsin zunächst in **Anti-** und **Hemialbumosen**, und diese beiden dann in **Pepton** (s. u.) übergeführt, während durch Trypsin von den beiden gleichfalls zuerst entstehenden Albumosen die Antialbumose in Pepton übergeht, die Hemialbumose hingegen weitere Spaltung in Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure und Glutaminsäure (s. u.) zu erleiden befähigt ist. (Genaueres s. Kühne, B. 17, Ref. 79.) Die **Peptone** sind in Wasser leicht löslich, diffundiren rasch durch vegetabilisches Pergament, und werden beim Erhitzen nicht coagulirt, auch durch die meisten Reagentien, die Eiweiss niederschlagen, z. B. Ammonsulfat, nicht mehr gefällt.

Die Albumosen werden durch Ammonsulfat noch gefällt.

Durch Einwirkung von löslichen Eisensalzen auf Hühnereiweiss wie auf Pepton entstehen **Eisenalbuminat** resp. **Eisenpeptonat**, welche als *liquor ferri albuminati* bzw. *peptonati* Eisenpräparate für innerlichen Gebrauch darstellen.

Eintheilung der eigentlichen Eiweisskörper:

I. *Coagulable Albumine.*

A. In Wasser löslich, durch Chlornatrium nicht fällbar; coaguliren bei 70 bis 75°: Albumine. Hierhin gehören: **Eiereiweiss** (im Weissen der Vogeleier); **Serumalbumin** (Hauptbestandtheil aller Ernährungsflüssigkeiten, des Blutes, Chylus etc.); **Phytoalbumin** (in Pflanzen).

B. In Wasser unlöslich, löslich in verdünnter Kochsalzlösung, durch Ueberschuss von Kochsalz fällbar; coaguliren beim Erhitzen (Fibrinogen bei 56°, die anderen bei 70 bis 75°): Globuline, nämlich: **Globulin** (in der Krystalllinse des Auges), **Fibrinogen** oder **Metaglobulin**, im Blut, Chylus etc.; **Paraglobulin**, im Blut; **Phytoglobuline** (in Pflanzen). Mit letzterem verwandt, aber durch Kochsalz nicht aussalzbare, ist das **Vitellin** (im Eidotter etc.).

II. *Geronnene Albumine* etc. Unlöslich in Wasser.

A. *Geronnene Albumine*: **Fibrin** (wesentlicher Bestandtheil des Blutgerinnsels, sofort beim Austritt aus dem Organismus sich ausscheidend); **Myosin** (aus dem Plasma lebender Muskeln sich ausscheidend); **Phytomyosin** (geronnene Eiweisssubstanz des Klebers). Die beiden letzteren lösen sich in zehnpromcentiger Kochsalzlösung und gerinnen in dieser Lösung bei 56 bis 57°.

B. *Coagulat*. Hierhin gehört **Syntonin**, *Acidalbumin*, unlöslich in Kochsalzlösung, leicht löslich in verdünnten Säuren und Alkalien, durch Neutralisation fällbar, nicht durch Hitze.

C. **Alkalialbuminat**. In Alkali löslich, durch Säuren daraus fällbar, in Wasser und Salzen unlöslich.

Vielleicht gehört hierhin das **Legumin** der Pflanzen.

III. *Zusammengesetzte Albumine (Nucleoalbumine)*.

A. **Caseïne**. Kommen ausschliesslich in der Milch vor. Unlöslich in Wasser und Kochsalzlösung, leicht löslich in verdünnter Salzsäure oder Kaliumcarbonatlösung, durch Kochen nicht fällbar. Es ist in der Milch durch Alkali gelöst, wird durch Säure ausgeschieden, und gerinnt durch Zusatz von Lab (Kälbermagen) als (schwerer löslicher) Käse. Hinterlässt bei der Verdauung Nuclein.

B. *Nucleoalbumine* (siehe unten „Nucleïne“).

C. **Hämoglobine**. Das Hämoglobin ist der Farbstoff der rothen Blutkörperchen. Liefert durch Spaltung Eiweiss und Hämatin (s. u.). Vereinigt sich sehr leicht mit Sauerstoff (in der Lunge z. B.) zu **Oxyhämoglobin**, welches im Organismus, wie im Vacuum oder durch Reductionsmittel seinen Sauerstoff wieder abgibt. Mit Kohlenoxyd bildet das Hämoglobin eine Verbindung, **Kohlenoxydhämoglobin**. Alle drei Verbindungen besitzen charakteristische Absorptionsspectra; sie können in der Kälte krystallisirt erhalten werden. — Das schon durch spontane Zersetzung von Hämoglobin entstehende **Hämatin**, ($C_{32}H_{32}N_4FeO_4?$), ein dunkles braunes Pulver, enthält 8 Proc. Eisen. Sein salzsaures Salz, **Hämin**, ($C_{32}H_{30}N_4FeO_3, HCl?$), entsteht durch Einwirkung von Eisessig und etwas Kochsalz auf Oxyhämoglobin in charakteristischen, mikroskopischen, rothbraunen Kry stallen (empfindlicher Nachweis von Blut).

Nucleïne. Die Nucleïne sind ein wichtiger Bestandtheil der Zellkerne, z. B. der Eiterzellen, der kernhaltigen Blutkörperchen, der Hefezellen etc. Weisse Massen, unlöslich in Wasser und verdünnten Mineralsäuren, leicht löslich in Alkalien. Enthalten Phosphorsäure in esterartiger Bindung. Einige, als Nucleo-Albumine bezeichnet, zerfallen beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren unter Bildung von Eiweiss, Hypoxanthin und Phosphorsäure. Einige Nucleinarten sind schwefelfrei, andere (die Nucleo-Albumine) enthalten Schwefel; letztere geben bei der Spaltung Tyrosin.

Dem Nuclein ähnlich ist das Product der Coagulation von Hühner-eiweiss durch Metaphosphorsäure.

B. Albuminoide.

Die Albuminoide sind als die nächsten Abkömmlinge der Albumine zu betrachten und stehen zu denselben in naher Beziehung. Sie sind meist organisirt und wichtige Gewebsbestandtheile. Sie werden zum Theil durch Kochen mit Wasser in Leim übergeführt (leimgebende Substanzen). Durch trockene Destillation liefern sie das Thieröl (S. 459).

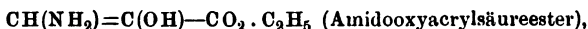
Hierhin gehören:

1. **Glutin, Knochenleim** (in reiner Form Gelatine), welcher durch die bekannte Fähigkeit, beim Erkalten seiner Lösung Gallerte zu bilden, charakterisirt ist, bildet sich beim Kochen des sog. Knochenknorpels (Ossein), Bindegewebes, Hirschhorns, der Kalbsfüsse etc. (der sogenannten *Collagene*) mit Wasser.

Glutin wird, entgegen den Eiweissen, aus der wässerigen Lösung durch Salpetersäure oder Ferrocyankalium nicht gefällt. Gerbsäure fällt Leimlösung, und vereinigt sich mit den leimgebenden Substanzen des Organismus zu wasserunlöslichen Verbindungen (Gerben der Haut; Leder).

Bei der Spaltung des Knochenleims durch Kochen mit Säuren entstehen Glycocoll und Leucin, aber kein Tyrosin.

Gelatine wird durch alkoholische Salzsäure grossentheils in den Ester einer Amidosäure übergeführt, vielleicht



so dass der Gedanke ventilirbar ist, Gelatine sei ein Condensationsproduct des Amidoacroleins, $\text{CH}(\text{NH}_2)=\text{CH}-\text{CHO}$, mit dem es procentisch die gleiche Zusammensetzung besitzt (*Curtius-Buchner*, B. 19, 850; vergl. auch B. 19, Ref. 897).

2. **Mucin, Schleimstoff**, in den schleimigen Secreten etc., ist schwefelfrei.

3. **Keratin, Hornstoff**, bildet die Epidermis, Nägel, Haare etc. Enthält Schwefel. Wird vom Magensaft nicht angegriffen.

4. **Elastin** bildet die elastischen Bänder des Organismus. Schwefelfrei. Giebt mit Schwefelsäure Leucin.

5. Auch die S. 291 erwähnten *ungeformten Fermente*: Diastase, Ptyalin, Pepsin, Trypsin u. a. gehören hierhin.

6. Das **Chitin**, der Hauptbestandtheil der Körperdecken der Gliederthiere, z. B. der Krebschalen, unterscheidet sich von Keratin durch seine Unlöslichkeit in Alkalien, und liefert beim Kochen mit Säuren das Glucosamin (S. 286).

C. Körper des intermediären Stoffwechsels.

1. *Gallensäuren*. In der Galle finden sich die Natriumsalze der **Glycocholsäure**, $C_{26}H_{43}NO_6$, und der **Taurocholsäure**, $C_{26}H_{45}NSO_7$. Beide zerfallen durch Alkalien unter Bildung von **Cholsäure**, $C_{24}H_{40}O_5$, $= C_{21}H_{32}(OH)(CO_2H)(CH_2.OH)_2$, einerseits, und von **Glycocoll** resp. **Taurin** andererseits.

2. Die Galle enthält verschiedene Farbstoffe: **Bilirubin**, **Biliverdin**, **Bilifuscin** etc. Sie stehen anscheinend in einfacher Beziehung zum Blutfarbstoff (Formel des Bilirubins: $C_{32}H_{36}N_4O_6$; siehe B. 17, 2267).

3. **Cholesterine**, $C_{26}H_{43}(OH)$, in zahlreichen Arten bekannt, bilden perlmutterglänzende, fettige Blättchen, und sieden unzersetzt. Sie sind enthalten im Blut, in der Galle und der Nervensubstanz; auch in vegetabilischen Fetten. Einwerthige Alkohole.

4. **Lanolin**, *Wollfett*, besteht aus Fettsäureestern des Cholesterins. Es ist ein wichtiges Salbenfett und von anderen Fetten dadurch verschieden, dass es von der Haut aufgenommen wird und Wasser zu binden vermag.

5. **Cerebrin**, $C_{17}H_{33}NO_3$, ist ein wesentlicher Bestandtheil des Nervenmarks.

6. **Lecithin**, $C_{42}H_{84}NO_9P$, ist ein charakteristischer Bestandtheil der Nervensubstanz, des Gehirns, des Eidotters etc. Krystallisirbare wachsähnliche Masse, in Wasser zu einer opalisirenden Flüssigkeit aufquellend, in Alkohol und Aether löslich. Zerfällt durch Verseifung in Cholin, Glycerinphosphorsäure, Stearinsäure und Palmitinsäure, und ist daher als Glycerin aufzufassen, in welches an Stelle von je einem Wasserstoffatom ein Palmitinsäure-, ein Stearinsäure- und ein Phosphorsäurerest eingetreten sind, welcher letzterer seinerseits noch mit Cholin in esterartige Verbindung getreten ist.

REGISTER.

A.

a = asymmetrisch 311.

Abietinsäure 487.

Absynthol 486.

Acenaphten 448.

Acetale 138, 143.

Acet-aldehyd 142.

— -amid 186.

— -amidin 188.

— -anilid 341, 350.

— -bromamid 186.

Acetenylbenzol 328.

Acet-essig-aldehyd 222.

— — -ester 226; -kupfersalz 227.

— — -estersynthesen 156, 393.

— — -säure 225; Alkylderiv. 227.

— — -säureanilid 469.

— -imidechlorid 186.

— -imido-thio-hydrat 187.

— — — -methyl 187.

Acetine 200, 203.

Acetobutylalkohol 220.

Acetol 220.

Aceton 149, 318.

— -alkohol 220.

— -amine 147.

— -chlorid 145.

— -cyanhydrin 195.

— -dicarbonsäure 244, 460.

— -glycol 149.

Acetonitril 115.

Aceton-phenylhydrazin 419.

— -säure 217.

Acetonylacetone 221, 296.

Acetophenon 386.

Aceto-phenon-aceton 387.

— — -bromid 387.

— -propionsäure 223.

— -propylalkohol 220.

— -thiamid 187.

Acetoxime 148, 149.

Acet-phenetidin 375.

— -toluid 352.

Acetursäure 214.

Acetyl 159.

— -aceton 221.

— -äpfelsäure 238.

— -amidobenzoësäure 471.

— -bernsteinsäureester 227..

— -bromid 181.

— -carbinol 220.

— -chlorid 181.

— -citronensäure 247.

— -cyanid 181.

— -diphenylamin 342.

Acetylen 62, 318.

— -dicarbonsäure 237.

— -kupfer 63.

— -tetracarbonsäureester 441.

Acetyl-glycocol 214.

— -harnstoff 270.

— -hyperoxyd 182.

— -indol 419.

— -jodid 181.

— -malonsäureester 227.

— -naphtole 446.

— -phenol 372.

— -thioharnstoff 274.

— -toluidin 326.

— -weinsäure 242.

Achroodextrin 292.

Acidalbumin 492.

- Aconitsäure 246.
 Acridin 470, 474.
 — -carbonsäure 474.
 — -säure 473.
 Acrolein 144.
 — -ammoniak 144, 459.
 — -anilin 468.
 — -dibromid 144.
 Acrosazon 286.
 α -Acrose 286.
 Acrosen 286.
 Acrylsäure 170.
 Adenin 281.
 Adipinsäure 228, 444.
 Aepfelsäure 238.
 Aequimoleculare Lösungen 10.
 Aesculetin 411.
 Aesculin 411, 488.
 Aethal 93.
 Aethan 46.
 — -dicarbonsäure 234.
 — -sulfosäure 112.
 — -tricarbonsäure 243.
 — -tetracarbonsäure 247.
 Aethenyl-amidin 188.
 — -amidoxim 189.
 — -diphenylaminidin 188.
 Aether 98.
 — (alkoholischer) 95; (Säureester) 178.
 — , geschwefelte 100.
 Aetherische Oele 479.
 Aethidenchlorid 74.
 Aethionsäure 199.
 Aethylacet-amid 184.
 — -imidchlorid 186.
 — -essigester 227.
 Aethyl-äther 98.
 — -alkohol 86.
 — -amin 124.
 — -anilin 336.
 — -benzhydroxamsäure 189.
 — -benzoëssäure 396.
 — -benzol 316, 320, 326.
 — -bromid 71.
 — -campher 485.
 — -carbaminsäureäthylester 268.
 — -carbinol 90, 220.
 — -cetyläther 99.
 — -chlorid 70.
 — -cyanamid 262.
 — -cyanid 117.
 — -disulfid 103.
 — -dithiocarbaminsäure 273.
 Aethylen 58.
 — -bernsteinsäure 234.
 — -bromid 73.
 — -carbonsäure 170.
 — -chlorid 73.
 — -cyanhydrin 195.
 — -cyanid 195.
 — -diamin 197.
 — -disulfosäure 198.
 — -glycol 193.
 — -hydramine 187.
 — -jodid 73.
 — -milchsäure 216.
 — -monothiohydrat 196.
 — -oxyd 195.
 Aethyl-fluorid 71.
 — -glycolsäure 212.
 — -harnstoff 269.
 — -hydrazin 125.
 Aethyliden-bernsteinsäure 235.
 — -bromid 65.
 — -chlorid 74.
 — -cyanhydrin 139, 195.
 — -diphenyldiamin 340.
 — -glycol 137, 193.
 — -milchsäure 214, 217.
 Aethyl-indoxyl 418.
 — -isocyanid 117.
 — -jodid 71.
 — -kohlenensäure 266.
 — -mercaptan 103.
 — -methylenamin 139.
 — -methylpyridin 464.
 — -milchsäure 216.
 — -nitrat 107.
 — -nitrit 107.
 — -nitrolsäure 110.
 — -oxalsäure; -oxalylchlorid 232.
 — -phenole 376.
 — -phosphin 127.
 — -pyridine 463.
 — -salicylsäure 405.
 — -schwefelsäure 111.
 — -schweifige Säure 112.
 — -senföl 261.
 — -stickstoffchlorid 124.
 — -sulfhydrat 103.
 — -sulfid 103.
 — -sulfinsäure 113.
 — -sulfochlorid 113.
 — -sulfosäure 112.
 — — -äthylester 113.
 — -sulfoxyd 103.
 — -thiocarbaminsäure 273.

Aethyl-toluol 320.
 — -wasserstoff 47.
 Affinitäten, freie 17, 57.
 Alamin 216.
 Albumine 490.
 Albuminoide 493.
 Aldehyd 142.
 — -alkohole 206, 220.
 — -ammoniak 139.
 Aldehyde, arom. 385.
 — der Fettreihe 135.
 Aldehydin 464.
 — -basen 344.
 Aldehydsäuren 206, 222, 318.
 Aldin 467.
 Aldol 220; -condensation 140.
 Aldoxime der Fettreihe 140.
 Aliphatische Reihe 152.
 Alizarin 451, 453.
 — -blau 453.
 — -orange 453.
 — -schwarz 447.
 Alkali-albuminat 492.
 — -blau 434.
 Alkaloide 456, 474.
 Alkarsin 131.
 Alkohole, arom. 383.
 — der Fettreihe 77.
 —, geschwefelte 100.
 Alkoholsäuren, arom. 406.
 — der Fettreihe 206.
 Alkyl 28.
 — -anthracenhydrür 451.
 — -arsendichlorid 131.
 Alkylene 28.
 Alkyl-malonsäuren 234.
 — -sulfhydrate 101.
 — -sulfide 101.
 — -thioharnstoffe 274.
 Allantoin 280.
 Allantursäure 276.
 Allen 63.
 Alloisomerie 24.
 Allophansäure 270; -ester 271.
 Alloxan 279, 301.
 — -säure 279.
 Alloxantin 279.
 Allyl-äther 99.
 — -aldehyd 144.
 — -alkohol 94.
 — -bromid 76.
 — -chlorid 76.
 — -cyanid 116.
 Allylen 63, 318.

Allyl-jodid 76.
 — -pyridine 463, 466.
 — -senfö 261.
 — -sulfid 104.
 — -sulfocyanat 261.
 Aloin 489.
 Aluminium-chloridwirkung 321.
 — -methyl 134.
 Amalinsäure 279.
 Ameisensäure 159; -salze 161.
 — -äthylester 179.
 Amidchloride 177, 186.
 Amidine 177, 186.
 Amidirung 337.
 Amido-aceton 149.
 — -acrolein 493.
 — -äthylenbenzol 352.
 — -äthylsulfosäure 199.
 — -anisole 375.
 — -azo-benzol 361.
 — — — -disulfosäure 361.
 — — — -monosulfosäure 361.
 — — — -naphtalin 445.
 — — — -phenylen 344.
 — — — -toluol 362.
 — — — -verbindungen 356, 360.
 — -benzaldehyd 386.
 — -benzoëssäure 307, 351, 400.
 — -benzol 345.
 — -sulfosäuren 365.
 — -benzoylameisensäure 407.
 — -bernsteinsäure s. Asparagin.
 — -butylbenzol 338, 352.
 — -campher 485.
 — -capronsäure 217.
 — -chinoline 472.
 — -chlorstyrol 418.
 — -derivate, arom. 335.
 — -dimethylanilin 336, 353.
 — -diphenyl 421.
 — -diphenylamin 336.
 — -durol 352.
 — -essigsäure 212.
 — -hydrozimmtsäure 402.
 — -isobutylbenzol 338, 352.
 — -isopropylbenzol 352.
 — -mesitylen 352.
 — -naphtalin 442.
 — -naphtole 446.
 — -oxyacrylsäureester 493.
 — -phenole 374.
 — -phenyl-essigsäure 401.
 — — -glyoxylsäure 401.
 — — -methylchinolin 473.

- Amido-phtalsäuren 413.
 — -propionsäure s. Alanin.
 — -propylbenzol 352.
 — -pseudocumol 352.
 — -thiazol 301.
 — -thiomilchsäure 225.
 — -thiophen 299.
 — -thiophenole 375.
 — -trimethylbenzole 352.
 — -valeriansäuren 217.
 Amidoxime 189.
 Amido-xylole 352.
 — -zimmet-aldehyd 468.
 — — -säure 403.
 Amimide 188.
 Amine, arom. 335.
 — der Fettreihe 117.
 Aminsäuren 212.
 Ammelid 263.
 Ammelin 263.
 Amygdalin 252, 385, 488.
 Amyl-alkohole 92.
 — -benzol 320.
 — -bromid 72.
 — -chlorid 72.
 Amylen 59.
 — -glycole 194.
 — -hydrat 92.
 Amyl-jodid 65.
 — -nitrit 107.
 Amylodextrin 292.
 Amyloid 290.
 Amylum 290.
 Analyse, qualitative 2.
 —, quantitative 4.
 Angelicasäure 171.
 Anhydride der Fettsäuren 181.
 Anhydrobasen, arom. 344.
 Anilide 340, 350.
 Anilin 345.
 — -blau 434.
 — -gelb 361.
 — -kalium 339, 342.
 — -roth s. Fuchsin.
 — -schwarz 479.
 — -violett s. Methylviolett.
 Anis-aldehyd 387.
 — -alkohol 387.
 Anisidine 375.
 Anisidinsulfosäure 371.
 Anisol 371.
 Anissäure 405.
 Anthracen 448.
 — -carbonsäuren 451, 454.
 Anthracen-dicarbonensäuren 454.
 — -disulfosäuren 450.
 — -hydrür 450.
 — -sulfosäure 450.
 Anthra-chinolin 473.
 — -chinon 449, 451, 452.
 — — -sulfosäuren 451, 452.
 — -chryson 451.
 — -flavinsäure 451.
 — -hydrochinon 451.
 Anthramin 450, 451, 473.
 Anthranil 400.
 — -säure 400.
 Anthranol 450.
 Anthra-purpurin 451, 453.
 — -robin 453.
 — -rufin 451.
 Anthrol 450.
 Anthron 451.
 Anti-albuminosen 491.
 — -febrin 350.
 Antimonpentamethyl 132.
 Anti-pyrin 300, 363.
 — -thermin 228.
 Apochinin 476.
 Arabin 292.
 Arabinose 282.
 — -carbonsäure 220.
 Arabit 204.
 Arachinsäure 167.
 Arbutin 488.
 Aromatische Kohlenwasserstoffe 320
 u. f.
 Arsen-triäthyl 130.
 — -trimethyl 130.
 — -verbindungen 128.
 Aseptol 375.
 Asparagin 239.
 — -säure 239, 491.
 — — -aldehyd 491.
 Asphalt 52.
 Asymmetrische Kohlenstoffatome 37.
 Atomzahlen, Gesetze der paaren 27.
 Atrolactinsäure 407.
 Atropasäure 403.
 Atropin 476.
 Auramin 426.
 Aurin 429, 435.
 Avogadro-Ampère's Gesetz 9.
 Azimidobenzol 344.
 Azine 477.
 Azo-benzol 359.
 — -diphenylblau 479.
 — -farbstoffe 344.

Azofarben der Naphtalinreihe 446.

Azole 299.

Azo-naphtalin 445.

— -phenyläthyl 359.

— -phenin 479.

— -phenylen 477.

— -toluole 359.

— -verbindungen 352, 359.

Azoxy-benzol 358.

— -verbindungen 358.

B.

Barbitursäure 279.

Basset's Kohlensäureäther 204.

Bassorin 292.

Behenolsäure 173.

Behensäure 167.

Beizen 453.

Benzalchlorid 327, 329, 332.

Benzaldehyd 385.

— -cyanhydrin 407.

— -phenylhydrazon 386.

Benzaldoxime 386.

Benzalviolett 430.

Benz-amid 399.

— -anilid 399.

— -azurin 423.

— -hydrol 428.

— -hydroxamsäure 189.

— -hydrylbenzoësäuren 424.

Benzidam 345.

Benzidin 359, 421.

Benzil 438.

— -dioxim 439.

— -säure 424, 427, 439.

Benzoësäure 305, 396, 398.

— -anhydrid 399.

— -ester 399.

Benzoïn 438, 439.

Benzol 318, 325; -Constit. 309.

— -azo-dimethylanilin 343.

— -derivate, allgem. 302.

— —, Vorkommen 317; Bildungsweisen 318.

— -dicarbonsäuren 411.

— -disulfosäuren 365.

— -formeln, spezielle 314.

— -hexa-bromid 325.

— — -carbonsäure 414.

— — -chlorid 325.

— — -hydrür 325.

— -kohlenwasserstoffe 321.

— -pentacarbonsäure 414.

Benzol-sulfamid 364:

— -sulfhydrat 372.

— -sulfinsaures Zink 364.

— -sulfochlorid 364.

— -sulfosäure 304, 305, 364.

— -tetracarbonsäuren 414.

— -tricarbonsäure 414.

— -trisulfosäuren 365.

Benzo-nitril 400.

— -phenon 426.

— -purpurin 4 B. 423.

— -trichlorid 332.

Benzo-yl-aceton 387.

— -ameisensäure 407.

— -benzoësäuren 427.

— -carbinol 388.

— -chlorid 399.

— -cyanid 399.

— -ecgonin 477.

— -essigsäure 408.

— -glycocoll s. Hippursäure.

— -salicin 488.

Benzyl-acetessigester 394.

— -alkohol 384.

— -amin 352.

— -benzoësäure 424.

— -bromid 331.

— -chlorid 331, 448.

— -cyanid 401.

Benzylenanilin 340.

Benzyl-jodid 332.

— -mercaptan 384.

— -sulfhydrat 384.

Berberin 465.

Berberonsäure 465.

Berlinerblau 255.

Bernstein 487.

— -säure 234, 296.

— — -diäthylester 318.

Betaïn 214.

Betaorcin 379.

Betol 446.

Biebricher Scharlach 361, 446.

Bier 88.

Bildungswärme 35.

Bilifuscin, -rubin, -verdin 494.

Bilineurin 198.

Bindung, doppelte 56.

— , dreifache 61.

Bindungswechsel 264.

Biosen 287.

Bismarckbraun 344, 362.

Bittermandelöl 385.

— -grün 430.

Biuret 270.
 Blattgrün 489.
 Blauholz 489.
 Blausäure 251.
 Blei-äthyl 134.
 — -essig 163.
 — -methyl 134.
 — -zucker 163.
 Blut-farbstoff 492.
 — -fibrin 492.
 — -laugensalz, gelbes 254; rothes 255.
 Bordeaux 446.
 Borneol, Borneocampher 486.
 Bornylchlorid 486.
 Bor-säureester 114.
 — -triäthyl 132.
 — -trimethyl 132.
 Branntwein 88.
 Brasilin 489.
 Brassylsäure 228.
 Brechungsvermögen 35.
 Brechweinstein 242.
 Brenzcatechin 319, 377.
 — -carbonsäuren 408.
 — -dicarbonsäuredimethylester 413.
 Brenz-schleimsäure 297.
 — -terebinsäure 171.
 — -trauben-aldehyd 222.
 — — -säure 225.
 — -weinsäuren 235.
 Brillant-grün 430.
 — -schwarz 446.
 Brom-acetessigester 319.
 — -acetylbromid 180.
 — -acetylen 77, 318.
 — -äthylbenzol 328.
 — -äthylen 76.
 — -allylalkohol 94.
 — -anil 382.
 — -aniline 346.
 — -anilsäure 319.
 — -anthrachinon 452.
 — -benzoësäuren 307.
 — -benzol 331, 342.
 — -benzylbromid 448.
 — -bernsteinsäure 235.
 — -campher 485.
 — -crotonsäuren 177.
 — -cyan 256.
 — -isatin 416.
 — -naphthaline 443.
 — -nitro-benzole 334, 347.
 — — -toluolsulfosäure 366.

Bromoform 75.
 Brom-phenole 373.
 — -phtalsäuren 413.
 — -styrole 332.
 — -toluole 331.
 Brucin 476.
 Butane 47.
 Butanhexacarbonsäure 247.
 Buttersäuren 164.
 — -äthylester 179.
 — -gährung 165.
 Butyl-acridin 474.
 — -alkohole 91.
 — -benzole 327.
 Butylene 58.
 Butylen-glycole 194.
 — -hydrat 91.
 Butyl-jodid 72.
 — -phenole 376.
 Butyron 150.
 Butyro-nitril 115.
 — -lacton 218.
 Butyrylchlorid 181.

C.

Cadaverin 491.
 Cadet's Flüssigkeit 131.
 Caffein 281.
 Campecheholz 489.
 Camphen 482, 483.
 Campher 479, 481, 485.
 — , künstlicher 483.
 — -säure 485.
 Campholen-cyanid 485.
 — -säure 485.
 Camphorecyanid 485.
 Camphoronsäure 485.
 Camphoroxim 485.
 Camphylamin 485.
 Cantharidin 489.
 Caprinsäure 167.
 Capronsäuren 166.
 Caproylalkohol 93.
 Caprylsäure 167.
 Caramel 289.
 Carbamid 268.
 Carbinamin-chlorid 268, 393.
 — -säure 267; -methylester 268.
 — -verbindungen 272.
 Carbanilid 336, 351.
 Carbazol 421, 422.

Carbazolgelb 422.
 Carbimid 248, 267.
 Carbinol 85.
 Carbocinchomeronsäure 465.
 Carbo-diimid 263.
 — -hydrozimmitsäure 444.
 Carbolsäure 370.
 Carbonsäuren, arom. 388.
 — der Fettreihe 152, 207.
 Carbonylverbindungen 272.
 Carbo-pyrrolsäure s. Pyrrolcarbon-
 säure.
 — -styryl 403, 472.
 Carboxyl 158.
 — -phenylglyoxylessigsäure 446.
 Carboxytartronsäure 244.
 Carbyl-amine 116.
 — -sulfat 198.
 Carminroth 489; -säure 489.
 Carnin 281.
 Carvacrol 376, 485.
 Carven 480, 483.
 Carvol 376.
 Carvoxim 376, 483.
 Caryophyllin 486.
 Caseïne 492.
 Catechugerbsäure 409.
 Cedren 482.
 Cedrret 423.
 Celluloid 290.
 Cellulose 290.
 Cerebrin 494.
 Ceresin 52.
 Cerotan 59.
 Cerotin 93.
 — -säure 153, 167; -cetylesther 179.
 Cerylalkohol 93.
 Cetyl-alkohol 93.
 — -bromid 73; -jodid 73.
 Cetylen 59.
 Chelidonsäure 467.
 Chemische Theorien 14.
 China-basen 475.
 — -gerbsäure 410.
 Chinaldin 458, 469, 472; -carbonsäure
 458.
 Chinanisoole 472.
 Chinasäure 397, 410.
 Chinazin 474.
 Chinazolverbindungen 474.
 Chinhydron 378, 381.
 Chinin 468, 475.
 — -säure 473, 475.
 Chinizarin 451.

Chinolin 346, 459, 468, 472.
 — -benzcarbonsäuren 473.
 — -carbonsäuren 473, 485.
 — -dicarbonsäure 473, 485.
 — -gelb 472.
 — -gruppe 468.
 — -säure 465.
 — -sulfosäuren 458, 472.
 Chinon 315, 345, 375, 380.
 Chinon-carbonsäure 408.
 — -chlorimid 375, 382.
 — -dichlorimid 382.
 — -dioxim 382.
 Chinonoxim s. Nitrosophenol.
 Chinon-phenolimid 350.
 — -tetra-carbonsäure 414.
 — — -hydrür 382, 413.
 — — — -carbonsäure 382.
 Chinoxalin 344, 474.
 Chitin 493.
 Chlor-acet-anilid 346.
 — — -essigester 228.
 — -aceton 149.
 — -acetyl-chlorid 181.
 — -acetylen 77.
 — -acrylsäure 398.
 — -äthyl 65, 70.
 — — -alkohol 194.
 — -äthylen 65.
 — -äthylsulfosäure 199.
 Chloral 143.
 Chlor-aldehyd 143.
 Chloral-alkoholat 143.
 — -hydrat 74, 143.
 — -imid 139.
 Chlor-ameisensäureester 266.
 — anil 346, 382.
 — — -säure 382.
 — -aniline 346.
 — -anthracene 450.
 — -anthrachinon 452.
 — -benzoesäuren 400.
 — -benzol 329, 331, 339.
 — -benzylchlorid 330.
 — -brombenzole 332.
 — -campher 485.
 — -chinolin 458.
 — -crotonsäuren 177.
 — -cyan 256, 262.
 — -derivate des Benzols 328.
 — -diphenyl 421.
 — -essigsäure 173, 176, 212.
 — — -ester 179.
 — -hydrine 190, 202.

Chlor-hydrochinon 381.

- -isatin 416.
- -isocrotonsäure 177.
- -jodbenzol 332.
- -kohlenoxyd 266.
- -kohlensäure 266; -ester 266, 267.
- -malonsäureester 234.
- -methyl 70.
- -naphtalin 443.
- -nitrobenzol 333, 334, 347.
- -phenole 371, 373.
- -phenyllessigsäure 394.
- -phtalsäuren 413.
- -pikrin 110.
- -propionsäuren 173, 176.
- -propylene 76.
- -pyridine 458.
- -toluole 329, 331.
- -xylol 329.

Chloro-form 74, 340.

- -phyll 489.

Cholesterine 494.**Cholestrophan 278.****Cholin 198, 494.****Cholsäure 494.****Chromogene 30.****Chrys-amin 422.**

- -anilin 474.
- -azin 451.
- -azol 451.

Chrysen 455.**Chrysoidin 344, 362.****Chrysoin 362.****Cincho-lepidin 473.**

- -loiponsäure 475.
- -meronsäure 465.
- -nidin 476.

Cinchonin 459, 468, 476.

- -säure 473, 476.

Cinen 483.**Cineol 486.****Cineolsäure 486.****Cinnamenyl, Cinnamyl 403.****Cinnolinverbindungen 474.****Circularpolarisation 36.****Citra-consäure 236.**

- -malsäure 239.
- -zinsäure 247, 460, 465.

Citren 480, 483.**Citronen-öl 480.**

- -säure 246; -amide 247.
- — -ester 247.

Classification der org. Verbindungen 28.**Coaguliren 491.****Cocain 477.****Codein 475.****Coerulein, Coerulein 437.****Coerulignon 423.****Collagene 493.****Collidine 459, 464.****Collidindicarbonsäureester 460.****Collodium 290.****Colophen 482.****Colophonium 487.****Conchinin 476.****Condensationen 139, 440, 471.****Condensirte Benzolringe 440.****Congo 422.****Coniferin 388, 488.****Conferylalkohol 388, 488.****Coniin 466.****Constitution organischer Verbindungen 16.****Conylen 63, 466.****Conyryn s. Propylpyridin.****Copellidine 465.****Corindin 459.****Cotarnin 475.****Cremor tartari 242.****Cresorcin 379.****Croceinscharlach 361.****Croton-aldehyd 144.**

- -säuren 169, 171.

Crotonylen 63, 318.**Cryptidin 473.****Cubeben 482.****Cumalinsäure 238, 467.****Cumarin 395, 410.****Cumarsäuren 397, 410.****Cumenole 366.****Cumidin 336, 352.****Cumin-aldehyd 386.**

- -alkohol 384.

- -säure 327, 402.

Cuminol 386.**Cumol 320, 327.****Curcumin 489.****Cyameliid 257.****Cyan 247, 251.**

- -ätholin 258.

- -amid 262.

- -ammonium 253.

- -benzol 400.

- -chinoline 472.

- -diphenyl 421.

- -essigsäure 176.

- -fettsäuren 175.

Cyanide der Alkoholradicale 114.

Cyanine 473.

Cyan-kalium 253.

— -kohlensäureäther 233.

— -metalle 253 ff.

— -naphtaline 445.

— -propionsäuren 177.

— -pyridin 463.

— -quecksilber 254.

— -säure 256; -ester 257.

— -saures Ammoniak 257.

— — Kali 257.

— -silber 254.

— -sulfid 260.

Cyanur-amid 263.

— -chlorid 256.

— -säure 258; -äther 258.

Cyan-verbindungen 247.

— -wasserstoff 251.

Cymidine 352.

Cymogen 50.

Cymol 327, 480, 485.

Cystein, Cystin 225.

D.

Dambose 287.

Dampf-dichte 9; -bestimmung 11.

— -druckerniedrigung 11.

Daphnetin, Daphnin 411.

Decane 51.

Decylalkohol 93.

Decylen 53.

Desmotropie 264, 413.

Des-oxalsäure 247.

— -oxybenzoin 439.

Destillation, fractionirte 32.

Dewar'sche Benzolformel 315.

Dextrin 292.

Dextrose 285.

— -phenylhydrazon 285.

Diacetessigester 227.

Diacetyl 221.

— -bernsteinsäureester 228.

— -dihydrazon 221.

Diacetylen 64.

— -dicarbonsäure 64, 237.

— -monocarbonsäure 173.

Diacetylosazon 221.

Diäthyl s. Butan.

— -äther 98.

— -amin 124.

Diäthyl-anilin 336.

— -benzole 320.

— -cyanamid 262.

— -disulfid 103.

Diäthylen-diamin 197, 199.

— -glycol 195.

Diäthyl-harnstoff 125.

— -hydrazin 125.

— -indigo 416.

— -keton 150.

— -phosphinsäure 129.

— -semicarbazid 125.

— -sulfid 103; -sulfon 103, 365;

-sulfoxyd 103.

— -thioharnstoff 273.

— -toluidin 419.

Dialdehyde 205, 220.

Dialkyl-bernsteinsäuren 235.

— -thioharnstoffe 273.

Diallyl 63.

Dialursäure 279.

Diamid 125.

Diamido-azobenzol 360, 362.

— -benzoësäuren 312, 400.

— -benzole 352.

— -benzophenon 426.

— -diphenyl 421.

— — -amin 350.

— -naphtaline 444.

— -phenazin 478.

— -phenole 374.

— -phenylacridin 474.

— -stilben 438.

— -triphenyl-carbinol 430.

— — -methan 429.

Diamine, arom. 343.

Dianisidin 423.

Diastase 291, 493.

Diaterebinsäure 239.

Diazo-äthoxan 110.

— -amido-benzol 357.

— — -naphtalin 445.

— — -toluol 362.

— — -verbindungen 341, 356, 357.

— -benzoësäuren 400.

— -benzol 354.

— — -imid 356.

— — -kalium 356.

— — -nitrat 356.

— — -perbromid 356.

— — -schweifigsäures Kali 363.

— — -sulfat 356, 363.

— — -sulfosäure 365.

- Diazo-essigester 214.
 — -naphtaline 445.
 — -perbromide 355.
 Diazotiren 354.
 Diazoverbindungen 340, 353, 369.
 Dibenzoyl-essigsäure 439.
 — -methan 440.
 Dibenzyl 420, 438, 448.
 — -gruppe 437.
 Dibrom-anthracene 450.
 — -benzole 312, 331.
 — -bernsteinsäure 235.
 — -furan 295.
 — -indigo 416.
 — -propionsäuren 173.
 — -pyridin 475.
 — -thiophen 295.
 — -xylol 327.
 Dicytyl 40.
 — -äther 99.
 — -malonsäure 228.
 Dichinolin 472.
 Dichinolylin 472.
 Dichlor-acetessigester 228.
 — -aceton 247.
 — -äther 99.
 — -äthylen 65.
 — -aldehyd 143.
 — -anthracene 450.
 — -anthrachinon 453.
 — -benzol 329, 331.
 — -chinolin 469.
 — -diphenyl 421.
 — -essigsäure 176.
 — -hydrine 202.
 — -indigo 416.
 — -tetraoxybenzol 380.
 — -toluole 329.
 Dicyan-diamid 263.
 — -diphenyl 421.
 Dicyanur 251.
 Differenziirende Wirkung 321.
 Digallussäure 409.
 Diglycol-amidsäure 213.
 — -säure 212.
 Dihydrazone 221.
 Dihydro-chinolin 472.
 — -collidindicarbonsäure 465.
 — — -ester 459.
 — -methylpyridin 462, 465.
 — -phtalsäure 411.
 — -terephthalsäuren 315, 412.
 Diiso-butylen 59.
 — -cyansäure 259.
 Dijod-benzole 329.
 — -phenolsulfosäure 375.
 Dikaliumanilin 339, 342.
 Diketo-butan 221.
 — -dihydrobenzol 381.
 — -hexamethylenedicarbonsäure 413.
 — — -ester 319.
 — -hexan 221.
 Diketone 205, 221, 318.
 Dimethoxybenzidin 423.
 Dimethyl-acetamid 183.
 — -acetessigester 227.
 — -äther s. Methyläther.
 — -äthyl-benzole 320.
 — — -methan 49.
 — -alloxan 279.
 — -amidoazobenzol 361.
 — -amin 123.
 — -anilin 336, 343, 348.
 — — -azobenzolsulfosäure 361.
 — -anthracen 451, 454.
 — -arsenverbindungen 131.
 — -benzoësäuren 401.
 — -benzole 325.
 — -carbinol 90.
 — -chinoline 473.
 — -coniin 466.
 — -essigsäure 165.
 — -furan 297.
 — -harnsäure 280.
 — -keton s. Aceton.
 — -malonsäure 235.
 — -naphtaline 447.
 — -naphtylamine 444.
 — -nitrosamin 122.
 — -oxamid 120, 233.
 — -oxaminsäureester 120, 233.
 — -parabansäure 278.
 — -phenylengrün 350.
 — -phosphin 127.
 — — -säure 127.
 — -piperidin 466.
 — -pyrazin 467.
 — -pyridine 464.
 — -pyrrol 298.
 — -sulfid 103.
 — -thiazol 301.
 — -thiophen 299.
 — -toluidin 352.
 Dimilchsäure 216.
 Dinaphtole 446.
 Dinaphtyle 447.
 Dinatriumglycolat 212.
 Dinicotinsäure 465.

- Dinitraniline 347.
Dinitro-benzole 334.
— -diphenyl 421.
— — -amin 349.
— — -acetylen 439.
— -kresol 376.
— -naphtalin 444.
— - α -naphtol 446; -sulfosäure 446.
— -phenole 374.
— -toluole 314, 334.
Dioxyäthylamin 198, 468.
Dioxime 221.
Dioxindol 407, 417.
Dioxy-anthracene 451.
— -anthrachinone 451.
— -anthranol 453.
— -azobenzolsulfosäure 362.
— -benzoesäuren 408.
— -benzole 366, 377.
— -benzophenon 426.
— -bernsteinsäure 240.
— -chinon 382.
— -dichinoyl 382.
— -diphenyl-amin 350.
— — -phtalid 436.
— -isonicolinsäure 465.
— -malonsäure 244.
— -naphtaline 446.
— -naphtochinon 447.
— -propionsäure 219.
— -pyridincarbonsäure 460.
— -stearinsäure 219.
— -terephthalsäure 413.
— — -ester 319.
— -toluole 378.
— -weinsäure 244, 245, 319.
— -xylol 379.
— -zimmersäuren 410.
Dipenten 481, 482.
— -dihydrochlorid 484.
Diphenole 421.
Diphensäure 423, 454.
Diphenyl 359, 421.
— -äthan 427.
— -äthylen 438.
— -amin 342.
— — -blau 434.
— -benzol 421, 423.
— -bernsteinsäure 439.
— -brommethan 425.
— -carbinol 426.
— -carbodiimid 263.
— -carbonat 372.
— -carbonsäure 421, 423.
Diphenyl-diacetylen 439.
— -dicarbonsäure 423.
Diphenylen-ke-ton 427.
— — -oxyd 426.
— -methan 427.
— -oxyd 422.
Diphenyl-essigsäure 424, 427.
— -glycol 438.
— — -säure 427.
— -gruppe 420.
— -harnstoff 346.
— -hydrazin 363.
Diphenylin 422.
Diphenyl-ke-ton 426.
— -methan 420, 425.
— -nitrosamin 349.
Diphenylol 421.
Diphenyl-oxyd 371.
— -phtalid 436.
— -sulfoharnstoff 351.
— -tolylmethane 429; -carbinole 430.
Dipicolinsäure 465.
Dipiperidyl 467.
Dipropargyl 64.
Dipropylketon 150.
Dipyridyle 462.
Dipyridin 462.
Disazoverbindungen 361.
Disulfide 102.
Disulfoxyde 102.
Dithiocarbaminsäure 273; Alkylderiv. 273.
Dithiurethan 273.
Ditolylamin 352.
Ditolyle 421.
Diureide 276.
Docosan 40.
Dodecan 40.
Dodecylalkohol 93.
Dodecylen 53.
Dodecyliden 59.
Doppelcyanide 254.
Doppelte Bindung 56.
Dreifache Bindung 61.
Drehungsvermögen, specifisches 36.
Dualistische Formeln 14.
Dulcit 205.
Durenole 376.
Durol 327.
Dynamit 203.

E.

Ecgonin 477.
 Echt-gelb 361.
 — -roth 446.
 Eichengerbsäure 410.
 Eicosan 40.
 Eicosylen 53.
 Eicosyliden 59.
 Eier-albumin 491.
 — -eiweiss 491.
 Eisen-albuminat 491.
 — -peptonat 491.
 Eiweisskörper 490.
 Elaeoptene 480.
 Elaëdinsäure 172.
 Elastin 493.
 Elayl 58.
 Electricches Verhalten 34.
 Electrolyse 45, 56.
 Elementaranalyse 4.
 Empirische Formeln 7.
 Emulsin 252, 291, 385.
 Entwickler 378.
 Eosin 437.
 — -gruppe 429, 435.
 Epichlorhydrin 202.
 Erd-öl 52, 317.
 — -pech 52.
 Erigeronöl 483.
 Erstarrungstemperatur 10.
 Erucasäure 172.
 Erythrin 409.
 Erythrit 204.
 — -säure 219.
 Erythro-dextrin 292.
 — -glucin 204.
 — -oxyanthrachinon 451.
 Erythrosin 437.
 Essig-gährung 162.
 — -säure 161; -salze 163.
 — — -äthylester 179.
 — -amylester 179.
 — -anhydrid 182.
 — -gährung 162.
 Ester der Alkohole 104.
 — — Fettsäuren 178.
 Etard'sche Reaction 385.
 Eucalypten 480.
 Eucalyptol 486.
 Eugenol 379.
 Eupion 52.
 Eurhodine 478.
 Euxanthon 426.

F.

Farbe 30.
 Farbstoffe, Sulfosäuren von 366.
 Fehling'sche Lösung 242, 285.
 Fermente 291; ungeformte 493.
 Fernambukholz 489.
 Ferricyan-kalium 255.
 — -wasserstoffsäure 255.
 Ferrocyan-kalium 254.
 — -kupfer 254.
 — -wasserstoffsäure 254.
 Ferulasäure 410.
 Fette 167.
 Fettsäurereihe 152.
 Fibrin 492.
 Fibrinogen 491.
 Fittig'sche Reaction 321.
 Flavanilin 350, 473.
 Flavewanwasserstoff 251.
 Flavol 451.
 Flavopurpurin 451, 453.
 Flechtensäuren 409.
 Fleischmilchsäure 217.
 Fluor-anthen 455.
 — -benzol 331.
 Fluoren 427.
 — -alkohol 427.
 Fluoresceïn, Fluorescin 437.
 Form-aldehyd 141.
 — -amid 186.
 Formel-Berechnung 7.
 Formeln, rationelle 24.
 Formose 283, 286.
 Formyl 159.
 — -diphenylamin 474.
 — -essig-ester 318.
 — — -säure 223.
 Friedel-Crafts'sche Reaction 321.
 Frucht-äther 179.
 — -zucker 286.
 Fuchsin 431, 432.
 Fuchsin S 434.
 — -schwefligesäure 432.
 Fumarsäure 237; -ester 237.
 Furan 297.
 — -aldehyd 297.
 — -alkohol 295.
 — -derivate 244.
 Furfuran 298.
 Furfurol 279.
 Furol 297.
 Fuselöl 87.

G.

Gährung 87.
 Gährungs-amylalkohol 92.
 — butylalkohol 91.
 Galactonsäure 220.
 Galactose 286.
 Galipotharz 487.
 Gallein 437.
 Galle 494.
 Gallensäuren 494.
 Gallin 437.
 Galloflavin 453.
 Gallus-gerbsäure 409.
 — -säure 379, 397, 409.
 Gasdichte 9; -bestimmung 11.
 Gasolin 51.
 Gehirn 494.
 Gelatine 493.
 Gerbsäuren 409.
 Geschlossene Ketten (Ringe) 199, 292, 309.
 Globuline 491.
 Gluconsäure 220.
 Glucosamine 284, 286.
 Glucosen 282.
 Glucoside s. Glycoside.
 Glucoson 286.
 Glutaminsäure 240, 491.
 Glutarsäure 235.
 Glutin 493.
 Glyceraminsäure s. Serin.
 Glyceride 168, 172, 154.
 Glycerin 200.
 — -aldehyd 220.
 — -phosphorsäure 201, 494.
 — -nitrat s. Nitroglycerin.
 — -säure 219.
 — -schwefelsäure 201.
 Glyceryl-chlorid 75.
 * — -trichlorid 200.
 Glycerose 283.
 Glycid-alkohol 202.
 — -verbindungen 202.
 Glycin 212.
 Glycocholsäure 213, 494.
 Glycocoll 212, 491, 493.
 — -amid 212.
 — -kupfer 213.
 Glycocyamin, -cyamidin 275.
 Glycogen 291.
 Glycol-äthyläther 194.
 — -aldehyd 220.

Glycol-amid 211, 212.
 — -bromhydrin 195.
 — -chlorhydrin 194.
 — -cyanhydrine 209.
 — -diacetat 194.
 — -dinitrat 195.
 Glycole 190.
 Glycolid 212.
 Glycol-jodhydrin 195.
 — -mercaptan 196.
 — -monoacetat 194.
 — -säure 211.
 — -säureanhydrid, -chlorid, -ester 211, 212.
 — -schwefelsäure 195.
 Glycolursäure 270.
 Glycolylharnstoff 270.
 Glycosen 282.
 Glucose 488.
 Glycoside 488.
 Glycuronsäure 244.
 Glyoxal 220, 301.
 Glyoxalin 221, 301.
 Glyoxalsäure 222.
 Glyoxylsäure 222.
 — -diureid 280.
 Granulose 291.
 Grenzkohlenwasserstoffe 40.
 Griess'sche Reaction 356.
 Grubengas 45.
 Grünspan 164.
 Guajacol 368, 377.
 Guanidine 267, 274; -alkylderiv. 275;
 phenylirte 351.
 Guanin 281.
 Gummi 292.
 Guttapercha 485.

H.

Hämatin 492.
 Hämatoxylin 489.
 Hämin 492.
 Hämoglobine 492.
 Halogenderivate der aromatischen R. 328.
 — — Fettreihe 64.
 Halogene, Best. 6.
 Harmalin, Harmin 489.
 Harn-indican 418.
 — -säure 275, 280.
 — -stoff 257, 268; -alkylderiv. 269;
 -salze 269; -säurederiv. 270.

Harnstoff-Bestimmung 269.

Hartgummi 484.

Harze 487.

Harz-säuren 487.

— -seifen 475.

Hatchett's Braun 254.

Hefe 87, 291.

Helianthin 353, 361.

Helicin 488.

Hemellithol 327.

Hemi-albuminosen 491.

— -mellithsäure 414.

— -pinsäure 413.

— -terpen 63.

Heneicosan 40.

Hentriacontan 40.

Heptacosan 40.

Heptadecan 40.

Heptane 50.

Heptene 59.

Heptosen 284.

Heptyl-aldehyd 143.

— -alkohole 93.

Heptylen 53.

Heptylsäure 167.

Hesperiden 483.

Hesperidin 488.

Hexa-äthylbenzol 320.

— -brombenzol 331.

— -chlor-äthan 65, 76.

— — -benzol 329, 331.

— -contan 51.

— -decan 40.

— -decylalkohol 93.

— -decylamin 124.

— -decylen 53.

— -decyliden 59.

— -hydro-benzol 311, 319.

— -cumol 327.

— — -dipyridyl 466.

— — -pyrazine 467.

— — -pyridin 457.

— — -terephthalsäure 310, 413.

— — -tetraoxybenzoësäure 410.

— -methylbenzol 318, 320, 328.

— -methylen 311.

— -methylpararosanilin 433.

Hexane 50.

Hexa-nitrodiphenylamin 349.

— -oxy-anthrachinon 451.

— — -benzol 319, 380.

— — -diphenyl 422.

Hexin 63.

Hexylalkohole 93.

Hexylene 53.

Hexylenglycole 194.

Hexyl-jodid 73, 319.

— -säuren 166.

Hippursäure 213, 399.

Hoffmann's Tropfen 99.

Holz-essig 86, 162.

— -geist 85.

— -gummi 292.

— -theer 86.

— -zucker 282.

Homatropin 476.

Homo-brenzcatechin 378.

— -logie, -loge Reihen 25.

Hornstoff 493.

Hydantoin 270.

— -säure 270.

Hydr-acetamid 139.

— -acrylsäure 216.

— -amine 197.

— -anthranol 451.

— -atropasäure 396, 402.

— -azide 363.

— -azine, arom. 342, 362.

— — der Fettreihe 124, 214.

— -azobenzol 359.

— -azone, arom. 363.

— — der Fettreihe 141, 148.

— — — Kohlehydrate 284.

— -azobenzol 359.

— -azoverbindungen 126, 358.

— -indinsäure 407.

Hydro-acridin 457.

— -anthracen 448.

— -anthranol 450, 451.

— -benzamid 386.

— -benzoïn 438.

— -carbostyryl 402, 469.

— -chinon 319, 378.

— — -carbonsäure 408.

— — -dicarbonsäure 413.

— — -tetracarbonsäure 414.

— -coerulignon 423.

— -collidindicarbonsäure 459.

— -cumarsäure 394, 371.

— -lyse 287.

— -mellithsäure 414.

— -muconsäure 236.

— -naphtalintetracarbonsäureester 441.

— -naphtochinone 446.

— -orthocumarsäure 406.

— -paracumarsäure 406.

— -phenazin 353, 477.

Hydrotiglinsäure 166.
 Hydroxamsäuren 189.
 Hydroxyl 17.
 Hydrozimmtsäure 401.
 Hyoscin 466, 476.
 Hyoscyamin 476.
 Hypnon 387.
 Hypoxanthin 281.

I.

Imesatin 417.
 Imid-azole 301.
 — -chloride 177, 186.
 Imidbasen 118.
 Imido-äther 187.
 — -carbamid 274.
 — -carbamin-verbindungen 272.
 — — -thiomethyl 272.
 — — -thiosäuremethylester 272.
 — -carbonverbindungen 272.
 — -harnstoff 274.
 — -thio-äther 187.
 — — -verbindungen 177.
 Imine 197.
 Indamine 350.
 Inden 448.
 Indican 415.
 Indicator 361.
 Indigo 386, 414.
 — -carmin 415.
 — -dicarbonsäure 416.
 — -disulfosäure 415.
 — -purpurin 416.
 — -sulfosäure 415.
 Indigweiss 415.
 Indin 416.
 Indirubin 416.
 Indoanilin 350.
 Indol 418, 491.
 Indo-phenin 299.
 — -phenole 350.
 Indoxyl 418.
 — -säure 418; -ester 418.
 — -schwefelsäure 418.
 Induline 479.
 Inosit 287, 380.
 Inulin 291.
 Inversion 287.
 Invertin 291.
 Invertzucker 287.
 Iridolin 473.
 Isäthionsäure 198.

Isatin 401, 408, 416.
 — -chlorid 417.
 — -säure 407, 416.
 Isatosäure 417.
 Isatoxim 417.
 Iso-anthraflavinsäure 451.
 — -barbitursäure 278.
 — -bernsteinsäure 235.
 — -butan 47.
 — -buttersäure 165.
 — -butyl-alkohol 91.
 — — -ameisensäure 165.
 — — -carbinol 92.
 — -butylen 58.
 — -chinolin 473.
 — -cinchomeronsäure 465.
 — -crotonsäure 171.
 — -cyanide 116.
 — -cyansäureäthylester 257.
 — -cyanursäureäther 258.
 — -cyanidin 352.
 — -cymol 327.
 — -dialursäure 278.
 — -dipyridyl 467.
 — -dulcit 282.
 — -durol 320.
 — -ferulasäure s. Hesperetinsäure.
 — -glucosamin 286.
 — -hydrobenzoin 438.
 — -melamin 263.
 Isomerie 13; geometr. 24; physic. 21;
 gemischte 316.
 — der Benzolderivate 305.
 — s. a. Ortsisomerie, Kernisomerie,
 Seitenkettenisomerie.
 Iso-nicotin 467.
 — — -säure 464.
 — -nitrile 116, 340.
 — -nitroso-aceton 149, 467.
 — — -ketone 148.
 — — -methylaceton 150.
 — -paraffine 49.
 — -pentan 50.
 — -phtalsäure 326, 412.
 — -pren 63.
 — -propyl 49.
 — — -alkohol 90.
 — — -ameisensäure 165.
 — — -amin 124.
 — — -benzol 327.
 — — -chlorid 65.
 — — -essigsäure 165.
 — — -jodid 72.
 — — -pyridin 463.

Iso-saccharin 220.
 — — -säure 219.
 — -sulfoacyansäure 262.
 — -thiacetamid 187.
 — -valeriansäure 165.
 — — -isoamylester 179.
 — -valerylchlorid 181.
 — -xylol 326.
 — -zuckersäure 244.
 Isuret 189.
 Itaconsäure 236.
 Itamalsäure 239.

J.

Japancampher 485.
 Jod-acetylen 318.
 — -äthyl 65.
 — -anilin 346.
 — -benzol 329, 331.
 — -butyl 65, 72.
 — -cyan 256.
 — -methyl 65, 70.
 Jodoform 75.
 — -reaction 90.
 Jodol 298.
 Jod-propionsäure 176.
 — -propyl 65.
 Juglon 447.

K.

Kaffee-gerbsäure 410.
 — -säure 410.
 Kairolin 472.
 Kakodyl 131.
 — -chlorid 131.
 — -oxyd 131.
 — -säure 131.
 — -trichlorid 128.
 Kalium-äthyl 133.
 — -ferriferrocyanid 255.
 — -ferrisulfocyanat 260.
 — -ferrocyanid 255.
 — -isocyanat 257.
 — -methyl 133.
 — -methyolat 86.
 Kautschuk 484.
 Keratin 493.
 Kernisomerie 316.
 Ketin 467.
 Ketobuttersäure 223, 225.

Keton-aldehyde 222, 318.
 — -alkohole 206, 220, 387.
 Ketone 318.
 — , arom. 386.
 — der Fettreihe 144.
 Keton-säuren, arom. 406.
 — — der Fettreihe 206, 222.
 — -spaltung 225.
 Keto-pentamethylen 294.
 — -propionsäure 223.
 — -tetrahydrocymol 486.
 — -valeriansäure 223.
 Ketten, geschlossene 20.
 — , offene 20.
 — -isomerie 100.
 Kieselsäureester 114.
 Kinogerbsäure 409.
 Klee-säure 231.
 — -salz 232.
 Knall-quecksilber 116.
 — -säure 116.
 — -silber 116.
 Knoblauchöl 104.
 Knochenleim 493.
 Knorpelleim 493.
 Körner'sche Benzolformel 315.
 Kohlen-hydrate 281.
 — -oxychlorid 266; -sulfid 266.
 — -oxyd-hämoglobin 492.
 — — -kalium 319, 380.
 — -säure-äthylester 265.
 — — -derivate 265.
 — — -methylester 266.
 — — -propylester 266.
 — -stoff, Bestimmung 4.
 — — , Natur desselben 19.
 — — -atome, asymmetrische 22, 37.
 — — -oxychlorid 266.
 — -wasserstoffe, Eintheilung 28.
 — — , arom. 320.
 — — der Fettreihe 40.
 Komansäure 467.
 Korksäure 228.
 Krappwurzel 453.
 Kreatin 275.
 Kreatinin 275.
 Kreosol 378.
 Kresole 376, 491.
 Kresoläthyläther 355.
 Kresylschwefelsäure 376.
 Krokonsäure 294.
 Krotonsäurebichlorid 76.
 Krystallalkohol 85.

Krystallbenzol 374.
 Krystallin 345.
 Krystallviolett 434.
 Kümmelöl 376.
 Kupferzinkpaar 46.
 Kyanmethine 467.
 Kyanol 345.

L.

Lacke 453.
 Lackmus 378, 489.
 Lactam; -bildung 401.
 Lactamid 216.
 Lactid 216.
 Lactim; -bildung 401.
 Lactobiose 287, 289.
 Lactone 218.
 Lactose 289.
 Lactyl-chlorid 216.
 — -harnstoff 270.
 — -säure 216.
 Lävulinsäure 228.
 — -hydrazon 363.
 Lävulose 286.
 Lanolin 494.
 Laubenheimer'sche Reaction 455.
 Laurinsäure 167.
 Lauron 150.
 Lauth'sches Violett 349.
 Lebenskraft 1.
 Leberstärke 291.
 Lecithin 494.
 Legumin 492.
 Leichenalkaloide 477, 491.
 Leim 493.
 — -zucker 213.
 Leinölsäure s. Linölsäure.
 Leken 52.
 Lepargylsäure 228.
 Lepidin 473.
 Leucin 491, 493.
 — -säure 217.
 Leuconsäure 294.
 Leuk-anilin 431.
 — -aurin 435.
 Leukobasen 429.
 Leukolin 472.
 Leuko-malachitgrün 430.
 — -rosolsäure 434.
 — -thionin 349.
 — -verbindungen 429.
 Lichenin 291.

Lichtblau 434.
 Liebermann'sche Nitrosoreaction
 347, 370.
 Lignocerinsäure 167.
 Ligroin 51.
 Limonen 482, 483.
 — -tetrabromid 483.
 Links-Coniin 466.
 — -Limonen 483.
 — -weinsäure 243.
 Linölsäure 172.
 Löslichkeit 30.
 Lupetidine 465.
 Lutidine 458, 459, 464.
 Lutidinsäure 465.

M.

m = meta, siehe Metaverbindungen.
 Magdalaroth 479.
 Malachitgrün 430.
 Malamid 239.
 Malaminsäure 239.
 Maleinsäure 236.
 — -äthylester 237.
 Malon-aldehydsäure 395.
 — -estersynthesen 234, 393.
 — -säure 233; -ester 233.
 Malonyl 230.
 — -harnstoff 279.
 Maltobiose 289.
 Maltodextrin 292.
 Maltose 289.
 Malzzucker 289.
 Mandelsäure 389, 394, 407.
 Mannid 205.
 Mannit 204.
 Mannitan 205.
 Mannonsäure 220.
 Mannose 205, 286.
 Margarinsäure 167.
 Martiusgelb 446.
 Mauvein 479.
 Meconin 475.
 — -säure 414.
 Meconsäure 467.
 Melam 263.
 Melamin 263.
 Melampyrin 205.
 Melasse 289.
 Melen 59.
 Meletriose 287.
 Melibiose 289.

- Melilotsäure 406.
 Melissinsäure 167.
 Melissylalkohol 93.
 Melitriose 289.
 Melliten 328.
 Mellithsäure 319, 328, 414.
 Mellophansäure 414.
 Mendius'sche Reaction 120.
 Menthacampfer 486.
 Menthol 486.
 Mercaptale 138.
 Mercaptan 101, 103.
 Mercaptide 103.
 Mercaptol 149.
 Mercurialin 123.
 Mercurorhodanat 260.
 Mesaconsäure 236.
 Mesidin 352.
 Mesitylen 313, 318, 326.
 — -hexahydrür 326.
 — -säure 401.
 Mesityloxyd 149.
 Mesoparaffine 49.
 Mesorcin 366, 379.
 Mesoweinsäure 243.
 Mesoxalsäure 244.
 Mesoxalylharnstoff 279.
 Meta-chloral 143.
 — -globulin 491.
 Metaldehyd 142.
 Metamerie 13, 100, 317.
 Metanilsäure 365.
 Meta-saccharin 220.
 — — -säure 219.
 — -styrol 328.
 — -verbindungen 308, 312.
 Methacrylsäure 171.
 Methan 45.
 — -derivate 40.
 — -di-, -trisulfosäure 113.
 Methenyl-amidophenol, -thiophenol 375.
 — -amidoxim 189.
 Methionsäure 198.
 Methoxy-aniline 375.
 — -chinoline 472.
 — -pyridin 463.
 Methyl 46.
 — -acet-anilid 336.
 — — -essigester 227.
 — -acetylharnstoff 185.
 — -acridin 474.
 — -äther 18, 99.
 — -äthylacetessigester 227.
 Methyl-äthyl-amin 124.
 — — -benzoösauren 398.
 — — -benzole 320.
 — — -carbincarbonol 92.
 — — -carbinol 91.
 — — -essigsäure 166.
 — — -keton 149, 318.
 — — -sulfid 102.
 Methylal 143.
 Methyl-aldehyd 141.
 — -alkohol 85.
 — -alloxan 279.
 — -amin 123.
 — -amyläther 99.
 — -anilin 338, 347.
 — -anilinnitrosamin 347.
 — -anthracene 451, 454.
 — -anthrachinon 454.
 — -arbutin 488.
 — -arsenoxyd 129.
 — -arsendichlorid 128.
 — -arsentetrachlorid 128.
 — -arsinsäure 132.
 Methylate 54.
 Methyl-benzole s. Toluol.
 — -bernsteinsäure 235.
 — -bromid 70.
 — -carbostyryl 469.
 — -chinolin 469, 472.
 — -chlorid 70.
 — -chloroform 75.
 — -coniin 466.
 — -cumarin 395.
 — -cyanamid 262.
 — -cyanid 115.
 — -diphenylamin 349.
 Methylen 58.
 — -blau 353.
 — -bromid 73.
 — -chlorid 73, 393.
 — -disulfosäure 198.
 — -jodid 73.
 Methylenitan 283.
 Methyl-furan 297.
 — -glycocol 214.
 — -glyoxal 222.
 — -grün 434.
 — -harnsäure 280.
 — -harnstoff 269.
 — -hydantoin 270.
 — -hydrazin 125.
 — -hydrochinon 488.
 — -imesatin 417.
 — -indole 419.

Methyl-isatin 417.
 — — -säure 417.
 — — -iso-cyanid 117.
 — — -propylbenzol 327.
 — — -thioacetanilid 187.
 — -jodid 70.
 — -mercaptan 103.
 — -morphin 475.
 — -morpholin 468.
 — -naphtaline 447.
 — -naphtylamine 444.
 — -nitrat s. Salpeters.-methylester.
 — -nitrit 107.
 — -nonylketon 150.
 — -orange 361.
 — -oxaminsäureester 120.
 — -parabansäure 278.
 — -phenazin 478.
 — -phosphin 127.
 — -phosphosäure 127.
 — -piperidin 466.
 — -propylbenzole 327.
 — -pseudoisatin 417.
 — -pyridine 463.
 — -pyridon 463.
 — -pyrogallol 366.
 — -pyrrol 298.
 — -quecksilberchlorid 134.
 — -schwefelsäure 112.
 — -senfö 261.
 — -sulphydrat, -sulfid 103.
 — -sulfosäure 113.
 — -tertiärbutylketon 150.
 — -thiocarbamid 272.
 — -thioharnstoff 274.
 — -thiophen 299.
 — -toluidin 352.
 — -uracyl 278.
 — -violett 433, 434.
 — -xanthogenamid 273.
 Miazin 467.
 Milchsäuren 214, 216.
 Milchsäure-äthylester 216.
 — -amid 216.
 — -anhydrid 216.
 — -gährung 214.
 Milchzucker 289.
 Millon's Reagens 490.
 Moleculare Umlagerungen 171, 308.
 Molecular-gewichtsbestimmung, che-
 mische 8; —, physicalische 9.
 — -refraction 35.
 — -volum 30.
 Monoäthylin 201.

Mono-chlor-aceton 149.
 — — -acetylchlorid 181.
 — — -aldehyd 301.
 — — -essigsäureäthylester 179.
 — -derivate s. a. diese selbst.
 — -formin 160.
 — -ureide 276.
 Moosstärke 291.
 Moringagerbsäure 409.
 Morphin 475.
 Morpholin 468.
 Mucin 493.
 Murexid 279.
 Muskeleiweiss, Myosin 492.
 Myricylalkohol 93.
 Myricyljodid 51.
 Myristinsäure 167.
 Myriston 150.
 Myronsäure 488.
 Myrosin 488.

N.

Naphta, s. Petroläther.
 Naphtacridine 474.
 Naphtalin 411, 441; Const. 442.
 — -dekahydrür 443.
 — -dicarbonsäuren 447.
 — -dichlorid 443.
 — -dihydrür 442.
 — -disulfosäuren 445.
 — -gelb 446.
 — -hydrüre 442.
 — -sulfosäuren 445.
 — -tetrachlorid 443.
 Naphtalsäure 447.
 Naphtazarin 447.
 Naphtazin 478.
 Naphtene 52.
 Naphtionsäure 445.
 Naphto-chinoline 473.
 — -chinone 446.
 Naphtoösauren 447.
 Naphtol 350, 441, 445.
 — -acetylerster 446.
 — -äthyläther 446.
 — -blau 350.
 — -farbstoffe 446.
 — -gelb S 446.
 — -sulfosäuren 446.
 Naphtyl-amine 443, 444.
 — -aminsulfosäuren 445.
 Naphtylendiamine 444.

- Naphtylsalol 446.
 Narcein 475.
 Narcotin 475.
 Natracetessigester 227.
 Natrium-acetanilid 350.
 — äthyl 133.
 — äthylat 90.
 — malonsäureester 319, 414.
 — methyl 133.
 — mercaptid 103.
 Negative Natur des Phenyls 305, 316.
 Nelkenöl 379.
 Neoparaffine 49.
 Nervensubstanz 494.
 Neurin 198.
 Neutralisationswärme 35.
 Neutralroth 478.
 Nicotidin 467.
 Nicotin 467.
 — säure 464.
 Nigrosine 479.
 Nitr-acetanilide 347.
 — amidophenole 374.
 — aniline 334, 336, 346.
 — anilsäure 382.
 Nitrile, arom. 391.
 — der Fettreihe 114.
 Nitro-acetonitril 116.
 — äthan 108.
 — alizarin 453.
 — benzaldehyde 387.
 — benzoëssäuren 388, 400.
 — benzol 304, 333.
 — — sulfosäuren 365.
 — benzoylameisensäure 407.
 — bittermandelölgrün 405.
 — brom-äthan 110.
 — — benzoëssäure 307.
 — campher 485.
 — chinoline 472.
 — chlorbenzole 333.
 — cumol 335.
 — derivate, arom. 332.
 — der Fettreihe 108.
 — diamidotriphenylmethan 431.
 — dibrombenzole 312.
 — dimethylanilin 348.
 — diphenyl 421.
 — form 110.
 — glycerin 202.
 — isatin 416.
 — malachitgrün 430.
 — mannit 205.
 Nitrolsäuren 110.
 Nitro-mesitylen 335.
 — -methan 108.
 — -naphtylamine 442, 444.
 — -naphtole 446.
 — -phenole 316, 334, 347, 373.
 — -phenyl-acetylen 335.
 — — milchsäureketon 416.
 — — propiolsäure 403.
 — -phtalsäuren 413.
 — -prussidwasserstoffsäure 255.
 — -pseudocumol 335.
 Nitrosamine 122, 342.
 Nitroso-benzol 335.
 — dimethylanilin 336, 344, 348, 373.
 — -dipenten 484.
 — -indol 419.
 — -indoxyl 418.
 — -limonen 483.
 — -naphtole 446, 447.
 — -phenol 373, 381.
 — -reaction 347.
 — -verbindungen s. a. Isonitrosoverbindungen.
 — -styrol 335.
 — -thiophen 299.
 — -toluidine 352.
 — -toluole 314, 334.
 — -uracyl 278.
 — -verbindungen, arom. 332.
 — — der Fettreihe 108.
 Nitro-uracylcarbonsäure 278.
 — -weinsäure 243.
 — -xylole 312, 335.
 — -zimmtsäure 402; -dibromid 402.
 Nobel's Sprengöl 203.
 Nomenclatur der Kohlenw. 47.
 — der Alkohole 84.
 Nonadecan 40.
 Nonane 40, 51.
 Nonylalkohole 79.
 Nonylene 53.
 Nonylsäure 167.
 Nucleine 492.
 Nucleoalbumine 492.

 O.
 o = ortho siehe Orthoverbindungen.
 Octa-decan 40.
 — -decylalkohol 79, 93.
 — -decylen 53.
 — -decylden 59.
 Octan 51.

- Octosen 284.
 Octyl-alkohol 83.
 — -amin 185.
 — -benzol 320.
 Octylen 53.
 Octylsäure, s. Caprylsäure.
 Oelbildendes Gas 58.
 Oel der holländ. Chemiker 54.
 Oele, ätherische 479.
 —, fette 167.
 Oel-säure 171.
 — -süß 200.
 Oenanthol 143.
 Oenanthylalkohol 93.
 Olein 168, 203.
 Olefine 52.
 Oliben 480.
 Opiansäure 413.
 Opiumbasen 275.
 Optisches Verhalten 35.
 Orange II 446.
 — III 361.
 Orangenöl 480.
 Orcein 378.
 Orcin 378.
 Organometalle 132.
 Orseille 378.
 Orsellinsäure 378, 408.
 Ortho-ameisensäureäthylester 154.
 — -essigsäure 200.
 — -kohlenensäureäthylester 204.
 — -leukanilin 431.
 — -verbindungen 308, 312.
 Orts-isomerie 100, 316.
 — -bestimmungen der arom. Biderivate 312.
 Osazone 221, 284, 363.
 Osmotischer Druck 11.
 Ossein 493.
 Oxäthyl 195.
 Oxaminbasen 190, 195, 198.
 Oxal-äther 120, 232.
 — -äthylin 301.
 Oxalat-Entwickler 232.
 Oxal-essigsäure 244.
 — -säure 160, 231.
 — — -äthylester 232.
 — — -methylester 232.
 Oxäthyl-amin 198.
 — -methyltetrahydropyridin 466.
 Oxalursäure 278.
 Oxalyl 230.
 — -harnstoff 278.
 Oxamäthan 233.

- Oxamid 232.
 Oxaminsäure 233.
 — -äthylester 233.
 Oxanthranol 451.
 Oxanthrol 451.
 Oxazole 301.
 Oxime 148.
 Oximid 233.
 Oxindol 417.
 Oxy-äthylsulfosäure 198.
 — -aldehyde 387.
 — -alkohole, arom. 387.
 — -alkylbasen 197.
 — -anthracene 450.
 — -anthrachinone 451, 452.
 — -äpfelsäure 240.
 — -azobenzol 362.
 — -verbindungen 356, 360.
 — -benzaldehyd 387.
 — -benzoësäure 306, 307, 404.
 — -benzylalkohol 387.
 — -bernsteinsäure 238.
 — -buttersäuren 217.
 — -butyraldehyd s. Aldol.
 — -capronsäuren 217.
 — -chinaldin 469.
 — -chinolin 472.
 — -citronensäure 247.
 — -cumarsäure 410.
 — -cymol 485.
 — -diphenylamin 375.
 — -dipicolinsäure 465.
 — -essigsäure 208, 211.
 — -fettsäuren 208.
 — -glutarsäure 239.
 — -hämoglobine 492.
 — -hexahydrocymol 486.
 — -hydrochinon 366, 380.
 — -isobuttersäure 217.
 — -lepidin 469.
 — -malonsäure 237.
 — -methyl-benzoësäure 407.
 — — -sulfosäure 198.
 — -naphtochinone 447.
 — -naphtoësäuren 447.
 — -nicotinsäure 465.
 — -ölsäure 218.
 — -phenyl-alanin 406.
 — — -essigsäure 405.
 — -phtalsäuren 312, 413.
 — -propionsäuren 214.
 — -pyridin 463.
 — — -carbonsäuren 465.
 — -säuren, arom. 389.

Oxy-säuren der Fettreihe 208.

- -stearinsäure 215.
- -tetrahydrocymol 486.
- -totuylsäuren 397.
- -tropin 466.
- -uracyl 278.
- -valeriansäuren 207, 217.
- -zimmtsäuren 410.

Ozokerit 52.

P.

p = para s. Paraverbindungen.

Palmitin 168, 203.

- -säure 167, 494.
- — -cetylesther 179.
- — -melissylester 179.

Palmitolsäure 173.

Palmiton 150.

Palmitonitril 115.

Palmitylchlorid 181.

Papaverin 475.

Para-anthracen 450.

- -bansäure 278.
- -cumarsäure 396.
- -cyan 251.

Paraffin 49, 52; flüssiges 52.

Paraffine 40.

Para-formaldehyd 141.

- -fuchsin 431.
- -globulin 491.

Paraldehyd 142.

Paraleukanilin 431.

Param 263.

Para-milchsäure 217.

- -rosanilin 431.
- -rosolsäure 431.
- -verbindungen 308, 312.
- -weinsäure 243.
- -xylylsäure 401.

Parvolin 459.

Pelargonsäure 167.

Penta-cetyldextrose 286.

- -chlor-anilin 346.
- — -benzole 329.
- -decan 40.
- -decylen 53.
- -decylsäure 153.
- -ketopentamethylen 294.
- -methyl-amidobenzol 352.
- — -benzol 320.
- -methylen 294.
- — -diamin 198, 460, 491.
- — -dicarbonsäure 294.

Penta-methylenimin 197.

- -methyl-phenol 366.
- — -rosanilin 434.

Pentamidobenzol 353.

Pentaoxycapronsäure 220.

Pentane 40, 50.

Pentatriacontan 40.

Pentene 59.

Penthiophen 299.

Pentosen 282.

Pentoxypentan 204.

Pepsin 291, 493.

Peptone 491.

Perchlor-äthan 76.

- -äther 99.
- -äthylen 65, 77.

Perbromaceton 149, 319.

Pergamentpapier 290.

Perkin'sche Reaction 394.

Persulfocycansäure 259.

Perubalsam 384, 398.

Petroläther 51.

Petroleum 52, 317.

Pflanzen-albumin 492.

- -schleim 292.
- -stoffe unbek. Const. 489.

Pflaster 168.

Plaseomannit 287, 380.

Phellandren 481, 484.

Phen-acetin 375.

- -acylbromid 387.
- -äthylamin 336.
- -anthren 454, 475.
- — -chinon 455.
- — -hydrochinon 455.
- -anthrol 455.
- -azin 477.
- -etidine 375.
- -etol 371.

Phenol 305, 370.

- -äther 371.
- -blau 350.
- -calcium 371.
- -carbonat 372.
- -carbonsaures Natron 372.
- -disulfosäuren 375.

Phenole 366, 377, 379, 380.

Phenol-kohlensäureester 372.

- -methyläther s. Anisol.
- -natrium 371.
- -phtalein, -phtalin 436.
- -quecksilber 371.
- -säuren, arom. 404.
- -schwefelsäure 372.

Phenol-sulfosäuren 308, 371, 375.

— -trisulfosäuren 375.

Phenosafranin 478.

Phenyl 305.

— -acetylen 328, 403.

— -acridin 474.

— -acrylsäure 389.

— -äther 371.

— -äthyl-alkohol 384.

— — -hydrazin 362.

— — -sulfon 365.

— -alanin 402.

— -alkohol 370.

— -amido-crotonsäureester 469.

— — -essigsäure 401.

— — -propionsäure 402, 491.

— -amin 335, 345.

— -anthracen 451.

— -anthranol 451.

— -bromessigsäure 427.

— -carbinol 383.

— -buttersäure 398.

— -butylendibromid 441.

— -chinolin 473.

— -chloressigsäure 401.

— -cyanat 336, 351.

— -cyanid s. Benzonitril.

— -dimethylpyrazolon 300.

— -dibrompropionsäure 402.

— -disulfid 372.

— -ditolylmethan 428.

Phenylen-äthenylamidin 344.

— -blau 350.

— -braun 362.

— -diamine 336, 344, 352, 353.

— -diharnstoffe 345.

— -essigsäure 396, 400.

— -glucosazon 286.

— -glycerin 384.

— -glycocol 351.

— -glycolsäure 407.

— -glyoxylsäure 407.

— -guanidin 351.

— -hydrazin 362.

— — -schwefligsaures Kali 363.

— — -sulfosäure 363.

— -imidobuttersäure 351.

— -isocrotonsäure 403, 441.

— -methyl-carbinol 384.

— — -keton 386.

— — -pyrazolon 300, 363.

— -milchsäure 407.

— -naphtalin 447.

— -oxanthranol 451.

Phenyl-oxypropionsäuren 407.

— -paraconsäure 403.

— -propiolsäure 328, 396, 403.

— -propionsäure 396, 401.

— -propylalkohol 384.

— -pyridin 458, 464.

— -salicylsäure 405, 426.

— -schwefelsäure 372.

— -senfö 336, 351.

— -sulfhydrat s. Benzolsulfhydrat.

— -sulfid 365, 372.

— -sulfoharnstoff 336, 351.

— -sulfonstoff 365.

— -tolyl 421.

— — -amin 352.

— — -carbinole 424.

— — -ketone 424, 427.

— — -methane 427.

— — -zimmtsäure 439.

Phloretin 379, 488.

— -säure 488.

Phloridzin 488.

Phloroglucin 319, 366, 379.

— -tri-carbonsäure 414.

— — -ester 319.

— — -methyläther 379.

— — -oxim 379.

Phloxin 437.

Phönicinsulfosäure 415.

Phoron 149.

Phosgen 266.

Phosphin 474.

Phosphine 127.

Phosphinoxyde 128.

— -säuren 128.

Phosphoniumbasen 127.

Phosphor, Bestimmung 6.

Phosphorigsäureester 114.

Phosphor-säureester 114.

— -verbindungen der Alkoholradicale 126.

Phosphosäuren 128.

Phtaleine, Phtaline 436.

Phtalid 407.

Phtalideine 437, 451.

Phtalidin 437, 451.

Phtalophenon 412, 436.

Phtal-säuren 312, 391, 411, 412.

— säureanhydrid 412; -nitril 365.

Phtalylalkohol 384.

— -chlorid 412.

Phycit 204.

Physicalische Eigenschaften d. org. Verbindungen 29.

- Physicalische Isomerie 21.
 Phyto-albumin 491.
 — -globuline 491.
 — -myosin 492.
 Picoline 144, 458, 459, 463.
 Picolinsäure 464.
 Pikramid 347.
 Pikrinsäure 372, 374.
 Pikrotoxin 489.
 Pikrylchlorid 335, 374.
 Pimarsäure 487.
 Pimelinsäure 228.
 Pinakolin 150, 194.
 Pinakon 194.
 Pinen 481, 482.
 — -hydrochlorid 483.
 — -nitrosochlorid 483.
 Pinol 486.
 Pipecoline 465.
 Piperazine 467.
 Piperideine 465.
 Piperidin 198, 460, 465.
 Piperin 465.
 — -säure 408, 411.
 Piperonylsäure 408.
 Pipyrylen 63, 466.
 Pittakal 435.
 Pivalinsäure 166.
 Polarisation 36.
 Poly-amine, aromatische 352.
 — -glycole 195.
 — -merie 13.
 — -terpene 482.
 Pomeranzenschalenöl 483.
 Ponceau 446.
 Populin 488.
 Prehnidin 352.
 Prehnitol 320.
 Prehnitsäure 414.
 Primäre, secund., tertiäre Vbdgn. 68,
 78, 210.
 Prismenformel des Benzols 315.
 Propan 47.
 — -pentacarbonsäure 247.
 — -tricarbonsäure 245.
 Propargyl-alkohol 95.
 — -säure 172, 318.
 Propinylalkohol 95.
 Propiolsäure 172.
 Propion 150.
 Propionitril 115.
 Propionsäure 164.
 Propionylchlorid 181.
 Propylaldehyd 143.
 Propyl-alkohole 90.
 — -amin 124.
 — -benzoësäuren 396, 402.
 — -benzole 320, 327.
 — -bromid 71.
 — -chloride 71.
 Propylen 58.
 — -bromidchlorid 74.
 — -glycol 194.
 Propyl-essigsäure 165.
 — -jodid 72.
 — -phenole 376.
 — -piperidin 466.
 — -pseudonitrol 110.
 — -pyridine 463.
 Proteinstoffe 492.
 Protocatechu-aldehyd 387.
 — -säure 408.
 — — -methyläther 408.
 Pseudo-butylen 58.
 — -cumidin 336, 352.
 — -cumol 320, 326.
 — -formen 263, 380.
 — -indoxyl 418.
 — -leukanilin 431.
 — -nitrole 110.
 — -tropin 466.
 Ptomaine 477, 491.
 Ptyalin 291, 493.
 Purpurin 451, 453.
 Purpuroxanthin 451.
 Purpursäure 379.
 Putrescin 197.
 Pyr-azin 467.
 — -azole 299, 300.
 — -azolidin 300.
 — -azolin 300.
 — -azolon 300.
 Pyren 455.
 Pyridin 461, 462.
 — -carbonsäuren 464.
 — -derivate 456, 459.
 — -dicarbonsäuren 464, 465.
 — -jodmethyl 462.
 — -pentacarbonsäure 465.
 — -sulfosäure 463.
 — -tricarbonsäuren 465.
 Pyrimidin 467.
 Pyridone 463.
 Pyro-cinchonsäure 236.
 — -coll 298.
 — -gallol 304, 366, 379.
 — — -carbonsäure 409.
 — — -dimethyläther 379.

Pyro-gallussäure 379.
 — -koman 467.
 — -mekonsäure 467.
 — -mellithsäure 414.
 — -traubensäure 225.
 — -xylin 290.
 — siehe auch Brenz.

Pyron 460, 467.

Pyrrol 298.

— -carbonsäure 298.

— -kalium 298, 460.

— -gruppe 294.

Pyrrolidin 298.

Pyrrolin 298.

Pyrrolylen 63.

Q.

Quecksilber-äthyl 134.

— -diphenyl 325.

— -mercaptid 103.

— -methyl 134.

Quercit 380.

Quercitrin 488.

R.

Racemate 243.

Radicale 14, 27.

Raffinose 289.

Raoult'sche Moleculargewichtsbestimmung 10.

Rapinsäure 28.

Rechts-Limonen 483.

— -weinsäure 242.

Reducirter Ring 315.

Resorcin 366, 377.

— -phtalein 437.

Resorcylsäuren 408.

Reten 455.

Rhamnose 282.

Rhigolen 50.

Rhodamin 437.

Rhodan-äthyl 260.

— -ammonium 259.

— -kalium 259.

— -wasserstoff 259.

Rhodizonsäure 382.

Ricinusölsäure 172, 218.

Ringförmige Bindung siehe geschlossene Ketten.

Roccellsäure 228.

Rochellesalz 242.

Rohrzucker 288.

Rohrzuckergruppe 287.

Rosanilin 431.

— -blau 434.

— -gruppe 429, 431.

Rose de Bengale 437.

Rosolsäure 435.

Rubeanwasserstoff 251.

Ruberythrinsäure 489.

Rückwärtssubstitution 43.

Rufgallussäure 451.

Rufiopin 451.

Rufol 451.

S.

s = symmetrisch 311.

Saccharate 288, 289.

Saccharimetrie 289.

Saccharin 400.

Saccharine 219.

Saccharinsäure 219.

Saccharobiose 288.

Saccharose 288.

Sauerstoff-Bestimmung 7.

Säuren, arom. 388.

— der Fettreihe 152 u. f.

Säure-amide 183.

— -anhydride 181.

— -bromide 180.

— -chloride 180.

— -fuchsin 434.

— -grün 434.

— -spaltung (d. Ketonsäuren) 227.

— -violett 434.

Safranine 478.

Salbeiöl 482.

Sali-cin 488.

— -cylaldehyd 387.

— -cylsäure 304, 397, 404.

— — -methylester 85, 404.

— — -phenylester 405.

— -genin 387.

Salol 405.

Salpetersäure-äthylester 107.

— -ester 104.

— -methylester 107.

Salpetrigsäureester 107.

Sandmeyer'sche Reaction 355, 392.

Santonin 489.

Saponin 488.

Sarkin 281.

Sarkosin 214.

Scharlach, Biebricher 361.

Schellack 487.

- Schiessbaumwolle 290.
 Schleim-säure 244, 296.
 — -stoff 493.
 Schmelzpunktereelmässigkeiten 34.
 Schnellssigfabrikation 162.
 Schwefel, Bestimmung: 6.
 — -äther 98.
 — -äthyl 103.
 — -methyl 104.
 — -säure-äthylester 111.
 — — -ester 111.
 Schwefigsäure-äthylester 112.
 — -ester 112.
 Sebacinsäure 228.
 Sechseckschema 309.
 Secundäre Alkohole 80.
 Secundärer Ring siehe reducirter.
 Seifen 168.
 Seignettesalz 242.
 Seitenkette 303.
 Seitenkettenisomerie 316.
 Selenverbindungen der Alkohole 104.
 Senfö 261, 344; -reaction 121.
 Serin 219.
 Serumalbumin 491.
 Siedepunktereelmässigkeiten 32.
 Siliciumtetramethyl 132.
 Sinapin 198, 477.
 Sinkalin 198.
 Skatol 419, 491.
 Skraup'sche Synthese 468.
 Solanumbasen 476.
 Sorbin 286.
 — -säure 173.
 Sorbose 286.
 Sozodol 375.
 Sozolsäure 375.
 Spaltung opt. act. Vbdgn. mittelst
 Pilzen 37.
 Spartein 477.
 Specifisches Drehungsvermögen 36.
 Gewicht der Gase etc. 11.
 — — der organ. Vbdgn. 30.
 Spritblau 434.
 Stärke 290; -thierische 291.
 — -gummi 292.
 Stearin 168; -kerzen 168.
 Stearinsäure 167, 494.
 Stearolsäure 173.
 Stearon 150.
 Stearoptene 480.
 Stereoisomerie 24.
 Stickstoff, Bestimmung 5.
 — -basen der Alkoholradicale 117.
 Stilben 438; -dibromid 438; -dicar-
 bonsäure 439.
 Storax 328.
 Structurformel s. Constitution.
 Strychnin 476.
 Strychnosbasen 476.
 Stycerin siehe Phenylglycerin.
 Styphninsäure 378.
 Styrax 328, 385.
 Styracin 385.
 Styren 385.
 Styrol 326, 328.
 Substitutionsereelmässigkeiten 315.
 Succin-amid; -aminsäure 235.
 — -imid 235, 296.
 Succinyl 230.
 — -bernsteinsäure 413; -ester 235,
 319.
 — -chlorid 235.
 Sulf-aldehyde 140.
 — -anilsäure 365.
 — -cyanursäuretrimethylester 262.
 — -hydantoïn 274.
 — hydrate, Sulfide 101.
 Sulfon-basen 103.
 — -hydroxyde 104.
 — -säuren, arom. 364.
 Sulfiren 364.
 Sulfo-benzid 365.
 — -benzoëssäuren 400.
 — -carbanilid 351.
 — -cyan-ammonium 259.
 — — -äthyl 260.
 — — -kalium 259.
 — — -säure 259; -salze 260.
 — — — -allylester 261.
 — -cyanursäure 262.
 — -essigsäure 176.
 — -harnstoffe 262, 273, 340.
 — -ketone 148.
 — -kohlensäure 272.
 — — -äthylester 272.
 Sulfonal 149.
 Sulfone 103.
 Sulfonirung 364.
 Sulfo-phtalsäuren 413.
 — -säuren, arom. 364.
 — -säuren der Fettreihe 112.
 Sulfoxyde 102.
 Sulfurirung 364.
 Sumpfgas 45.
 Sylvan 297.
 Sylvestren 481, 484; -dihydrochlorid 484.
 Syntonin 492.

T.

Talg 167.
 Tannin 397, 409.
 Tartarus emeticus 242.
 Tartr-azin 245, 363.
 — -onsäure 200, 237.
 — -onylharnstoff 279.
 Taurin 199.
 Taurocholsäure 494.
 Tautomerie 24.
 Tellurverbindungen 104.
 Teraconsäure 236.
 Tere-binsäure 240.
 — -phtal-aldehyd 386.
 — — -säure 326, 412.
 Terpene 479, 480.
 Terpenhydrochlorid s. Pinen.
 Terpentin 480, 482.
 — -öl 482.
 Terpenylsäure 482.
 Terpene 481, 482, 484; -hydrat 484.
 Terpineol 486.
 Terpinole 481, 482, 484.
 Tertiäre Alkohole 81.
 Tertiärer Ring 315.
 Tertiäre Wasserstoffatome 406.
 Tetra-acetylendicarbonsäure 237.
 — -äthyl-benzol 320.
 — — -tetrazon 125.
 — -brom-äthan 449.
 — — -chinon 382.
 — — -dijodeosin 437.
 — — -dinitrobenzol 333.
 — — -fluorescein 437.
 — — -kohlenstoff 76.
 — — -methan 75.
 — -chlor-äthylen 65.
 — — -anilin 346.
 — — -benzole 329.
 — — -chinon 382.
 — — -hydrochinon 382.
 — — -indigo 416.
 — — -kohlenstoff 76, 393.
 — — -methan 76, 393.
 — -cosan 40.
 — -decan 40.
 — -decylalkohole 79, 93.
 — -decylen 53.
 — -delyliden 59.
 — -hydro-chinolin 472.
 — — -isophtalsäure 412.
 — — -pyridin s. Piperidin.

Tetra-hydro-naphtylamine 444.
 — — -terephthalsäure 315, 413.
 — -jod-kohlenstoff 76.
 — — -pyrrol 298.
 — -methyl-äthylenglycol 194.
 — — -amidobenzole 352.
 — — -ammonium-hydroxyd 124.
 — — — -jodid 124.
 — — -arsen-chlorid 128.
 — — — -hydroxyd 128.
 — — -benzole 320, 327.
 — — -diamido-benzophenon 348, 426.
 — — — -diphenylamin 336, 350.
 — — — -triphenyl-carbinol 430.
 — — — -methan 430.
 — -methylen 293; -gruppe 293.
 — — -diamin 197.
 — — -dicarbonsäure 293.
 — — -imin 298.
 — -methyl-hexaoxydiphenyl 423.
 — — -indaminchlorid 350.
 — — -methan 50.
 — — -phosphoniumhydroxyd 128.
 — — -stiboniumhydroxyl 132.
 Tetramidobenzole 353.
 Tetra-nitro-methan 110.
 — — -naphtalin 444.
 — -oxy-anthrachinone 451.
 — — -benzoëssäuren 410.
 — — -benzol 380.
 — — -capronsäure 219.
 — — -chinon 382.
 — -phenyl-äthan 440.
 — — -äthylen 440.
 — — -sulfoharnstoff 351.
 — -zone 125.
 Tetrolsäure 173, 177.
 Thallin 472.
 Thebain 475.
 Theer 317.
 Thein 281.
 Theobromin 281.
 Thiacetamid 187.
 Thiacetanilid 187, 350.
 Thiacetone 148.
 Thiacefsäure 183.
 — -äthylester 183.
 Thi-aldehyde 140.
 — -amide 177, 187.
 — -azole 301.
 Thier-chemie 490, 494.
 — -öl 457.
 Thioacetanilid 350.

- Thio-äther** 101.
 — -aldehyde 140.
 — -alkohole 101.
 — -anhydride 182.
 — -anilin 346.
 — -carbamid 273.
 — -carbaminverbindungen 272.
 — -carbon-chlorid 272.
 — — -verbindungen 272.
 — -cyan-kalium 259.
 — — -säure 259.
 — -diglycolchlorid 196.
 — -diphenylamin 349.
 — -farbstoffe 349.
 — -essigsäure 183.
 — -glycolsäure 212.
 — -harnstoff 301, 273.
 — -ketone 135.
 — -naphten 448 siehe Thiophten.
Thionin 352.
Thiophen 298.
 — -aldehyd 295.
 — -alkohol 295.
 — -carbonsäure 295.
 — -sulfosäure 299.
Thio-phenol 372.
 — -phosgen 272.
 — -phten 448.
 — -säuren 182.
 — -tenol 299.
 — -tolen 299, 325.
Thiurethan 273.
Thioxen 299.
Thymen 480.
Thymianöl 376, 480.
Thymo-chinon 382.
 — -hydrochinon 379.
Thymol 376.
Tiglinsäure 169.
Tolan 438.
Tolidin 423.
Tolu-balsam 384, 398.
 — -chinolin 471.
 — -chinon 382.
 — -hydrochinon 379.
Toluidine 338, 351.
Toluol 304, 320, 325.
 — -dihydrür 325.
 — -hexahydrür 325.
 — -sulfosäuren 366.
Tolusafranin 478.
Toluylaldehyde 386.
Toluylen-blau 478.
 — -diamine 336, 353.
Toluylenroth 344, 353, 478.
Toluylsäuren 326, 400.
Tolyl-alkohole 384.
 — -anilin 446.
Tolylenalkohol 358.
Tolylphenylketon 448.
Tournantöl 453.
Trauben-säure 243.
 — -zucker 285.
 — — -gruppe 283.
Tri-acetamid 183.
 — -acetin 200.
 — -äthyl-amin 124.
 — — -arsinoyd 130.
 — — -benzol 318, 320.
 — -äthylin 201.
 — -äthylphosphin 128; -oxyd 128.
 — -amido-azobenzol 362.
 — — -benzol 310.
 — — -diphenyl, -tolylcarbinol 433.
 — — — -methan 431.
 — — -phenol 374.
 — — -triphenyl-methan 429, 432.
 — — — -carbinol 432.
 — -amine, arom. 343.
 — -benzoylmethan 413.
 — -brom-benzole 312, 318, 331.
 — — -hydrin 75.
 — — -phenol 369.
 — -carballylsäure 245.
 — -carbimidäther 258.
 — -chinon 380.
 — -chinoyl 382.
 — -chlor-acetal 143.
 — — -acetylacrylsäure 319.
 — — -äthylen 65.
 — — -aldehyd 143.
 — — -anilin 346.
 — — -benzol 329, 331.
 — — -cyan 256.
 — — -essigsäure 176.
 — — -hydrine 75, 202.
 — — -methylsulfosäure 113.
 — — -phenomalsäure 319.
 — -cetylamin 124.
 — -cosan 40.
 — -cyan 256.
 — — -wasserstoff 253.
 — -decan 40.
 — -decylen 53.
 — -glycolamidsäure 213.
 — -jodbenzol 318.
 — -keto-hexamethylentricarbonsäure 414.

Tri-ketohexamethylentricarbonsäuretri-methylester 414.

- -mellithsäure 414.
- -mesinsäure 318, 414; -ester 318.
- -methyl-äthylen 59.
- — -amin 123.
- — -arsendichlorid 128.
- — -arsin 128.
- — — -oxyd 130.
- — -benzoësäuren 398.
- — -benzol 318, 326.
- — -carbinol 91.
- — -chinolin 458.
- -methylen 293.
- — -bromid 74.
- — -diamin 197.
- — -dicarbonsäure 293.
- — -glycol 184.
- -methyl-essigsäure 166.
- — -glycocol 214.
- — -methan 47.
- — -oxyäthylammoniumhydroxyd 198.
- — -phenyl-ammonium-hydroxyd 343.
- — — -jodid 338.
- — -phosphin 127.
- — — -oxyd 127.
- — -pyridindicarbonsäureäthyl-ester 459.
- — -stibin 132.
- — -sulfin-hydroxyd 103.
- — — -jodid 103.
- — -vinylammoniumoxydhydrat 198.
- -nitraniline 347.
- -nitrin 202.
- -nitro-benzol 333.
- — -chlorbenzol 335.
- — -naphtalin 444.
- — -phenole 374.
- — -triphenyl-carbinol 429.
- — — -methan 429.
- -olein 203.

Triose 287.

Tri-oxy-anthrachinone 451.

- — -benzoësäuren 409.
- — -benzole 366, 379.
- — -buttersäure 219.
- — -glutarsäure 244.
- — -methylen 141.
- — -pyridin 460, 463.
- — -triphenylmethan 429, 435.

Tri-oxyzimmtsäuren 411.

- -palmitin 203.
- -phenyl-amin 336, 349.
- — -benzol 421, 423.
- — — -carbinol 429.
- — — -carbonsäure 436.
- — — -guanidin 351.
- — -methan 420, 428; -bromid 428.
- — — -carbonsäure 429, 435.
- — — -farbstoffe 429.
- — -rosanilin 434; -sulfosäure 434.
- — -sulfoharnstoff 351.

Trisazoverbindungen 361.

Tristearin 203.

Trithiocarbonsäure 272.

Tropäolin O 362.

Tropasäure 407, 476.

Tropetine 476.

Tropidin 466.

Tropiliden 64.

Tropin 466, 476.

Trypsin 291, 493.

Turnbull's Blau 255.

Typentheorie 14.

Typischer Wasserstoff 80, 158.

Tyrosin 406, 491.

U.

Ueberchlorsäureäthylester 111.

Uebersaure Salze 163.

Umbelliferon 410.

Umbellsäure 410.

Umlagerungen, moleculare 171, 308, 327, 357.

Undecan 40.

Undecolsäure 173.

Undecylen 53.

— -säure 171.

Undecylsäure 167.

Unitare Formeln 14.

Unterchlorigsäureäthylester 111.

Unterphosphorigsäureester 114.

Ureide 275.

Urethan 268.

Ursäuren 275.

V.

v = vicinal 311.

Valenztheorie 14.

Valeraldehyd 143.

Valeriansäuren 165.

Valeronitril 115.
 Valerylen 59.
 Vanillin 387.
 — -alkohol 387.
 — -säure 408.
 Vaseline 52.
 Veratrin 477.
 Veratrumsäure 408.
 — -methylenäther 408.
 Verbrennung 4.
 Verbrennungswärme 35.
 Verseifung 82.
 Verzuckerung 291.
 Vesuvium 362.
 Victoria-blau 434.
 — -grün 430.
 Vinasse 86.
 Vinyl 198.
 — -äthyläther 99.
 — -alkohol 94.
 — -amin 124.
 — -bromid 76.
 — -chlorid 65.
 — -sulfid 104.
 Violanilin 479.
 Vitellin 491.
 Vitrioläther 98.
 Vulcanisiren 484.

W.

Wachholderbeeröl 482.
 Wacharten 154, 168.
 Wallrath 93.
 Wasser-blau 434.
 — -rest 17.
 — -stoff-isomerie 264.
 — —, Bestimmung 4.
 Wein 89.
 — -geist 87.
 — -säure 240; inactive 243.
 — — s. a. Links-, Rechts-, Para-
 Weinsäure.
 — — amide 242.
 — — monoäthylester 242.
 — — diäthylester 242.
 — — salze 242.
 — -stein 242.

Werthigkeit des Schwefels 104.
 Werthigkeitstheorie 16.
 Williamson's Blau 253.
 Wintergrünöl 85, 404.
 Wollfett 494.

X.

Xanthin 281.
 Xanthogen-amid 273.
 — -säure 273.
 — -saure Salze 272.
 Xanthon 426.
 — -säure 273.
 Xanthoproteinreaction 490.
 Xanthorhamnin 282.
 Xylendiamine 353.
 Xylenol 366, 376.
 Xylidine 336, 352.
 Xylochinon 382.
 Xylole 312, 313, 325, 326.
 Xylol-carbonsäuren 400.
 — -hexahydrür 326.
 — -sulfosäuren 366.
 — -tetrahydrür 326.
 Xylorcin 379.
 Xylose 282.
 Xylylchloride 329.
 Xylylenbromide 329, 441.
 Xylylsäuren 396, 401.

Z.

Zersplitterung von Kohlenw. 51.
 Zimmt-aldehyd 386.
 — -alkohol 385.
 — -carbonsäure 446.
 — -öl 386.
 — -säure 328, 402.
 — — -dibromid 402.
 Zink-äthyl 134.
 — -methyl 133; -jodid 134.
 Zinn-dimethyl 134.
 — -tetra-äthyl 134.
 — — -methyl 134.
 — -triäthyl 134.
 Zucker-arten 220.
 — -säure 244.

Druckfehler.

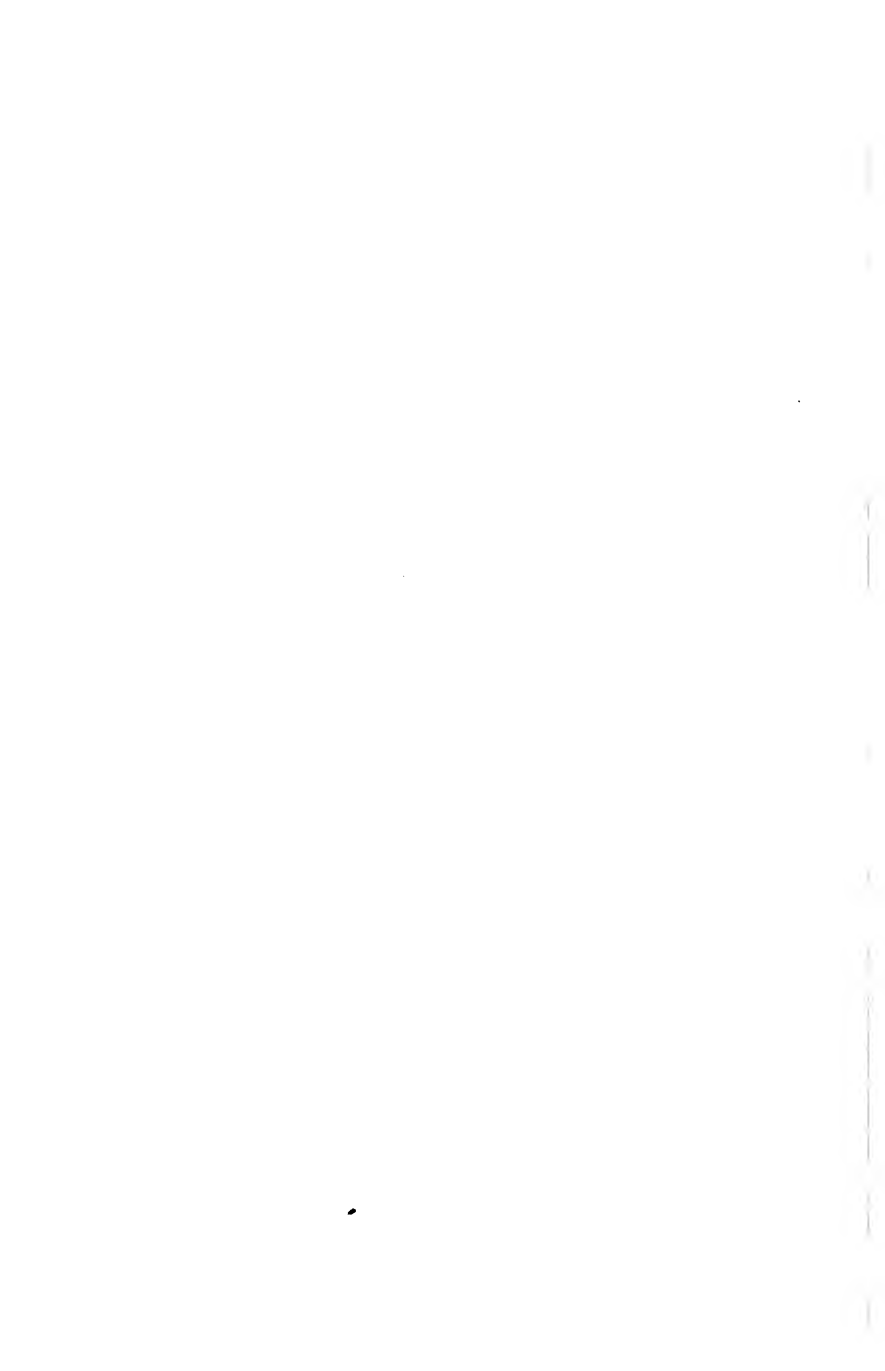
Seite 38 statt $\text{H} - \underset{\text{OH}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{C}_3\text{H}_7$ lies $\text{H} - \underset{\text{CH}_2.\text{OH}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{C}_2\text{H}_5$.

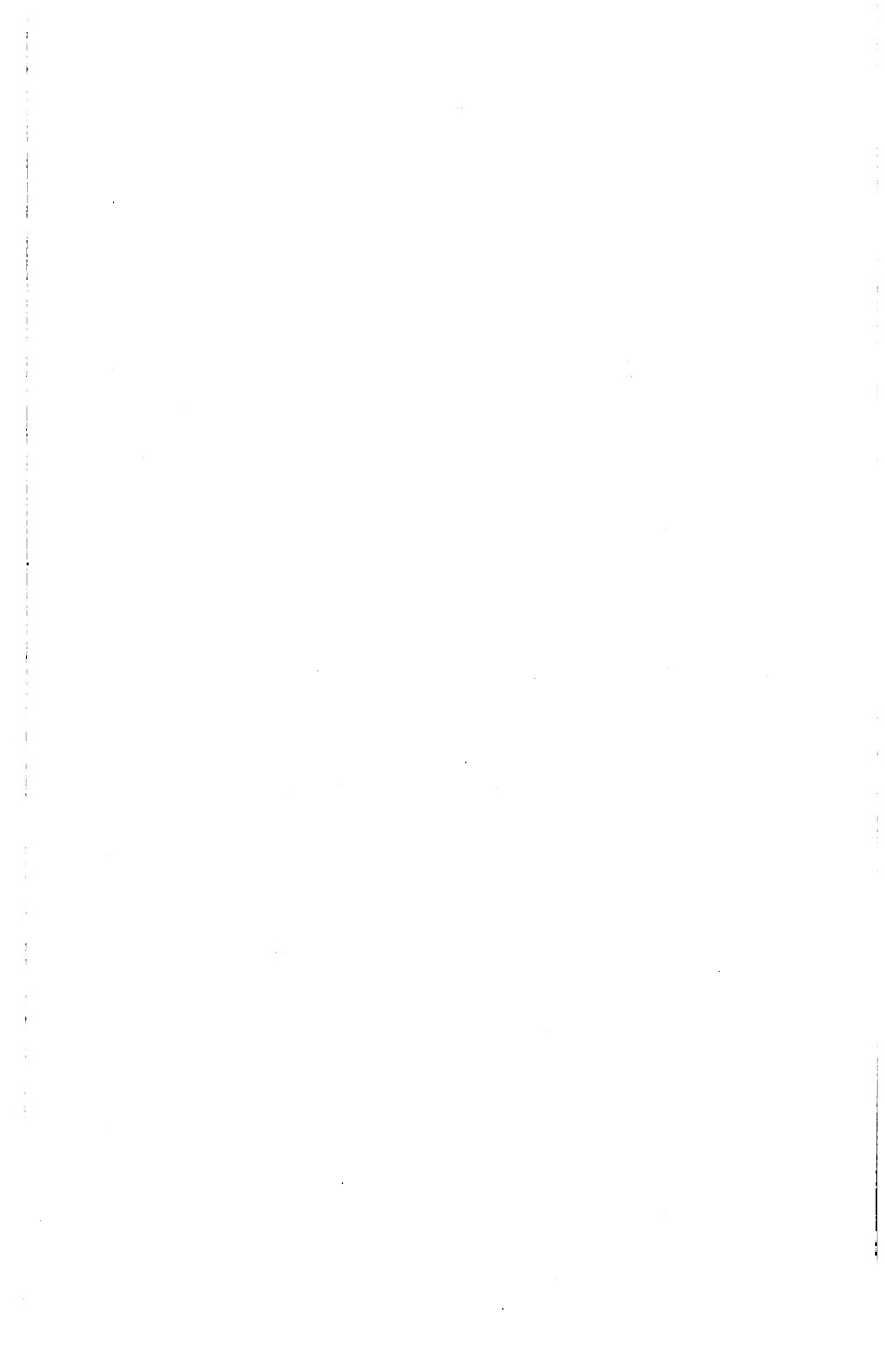
Seite 69 Zeile 4 v. u. statt Aethylenchlorid lies Aethylidenchlorid.

Seite 223 Zeile 6 v. u. statt „Claisen“ lies „Claisen und Lowman“.

Seite 451 Zeile 16 v. u. statt Insanthraflavinsäure lies Isoanthraflavinsäure.







14 DAY USE
RETURN TO DESK FROM WHICH BORROWED
LOAN DEPT.

This book is due on the last date stamped below,
or on the date to which renewed. Renewals only:
Tel. No. 642-3405
Renewals may be made 4 days prior to date due.
Renewed books are subject to immediate recall.

DEC 15 1972 57
REC'D LD DEC 4 72 -4 PM 6 3

SENT ON ILL

AUG 21 1995

U. C. BERKELEY

LD21A-40m-3,'72
(Q1173s10)476-A-32

General Library
University of California
Berkeley

YB 16806

THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

